Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

# ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

[Вып.3]

ЛЕНИНГРАД • 1979

Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени ЛЕНСОВЕТА

Межвузовский сборник научных трудов

# ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

[Вып. 3].

ЛЕНИНГРАД · 1979

В настоящем межвузовском сборнике публикуются материалы некоторых вузов РСФСР, посвященные вопросам технологии минеральных удобрений: химическому обогащению магнезиальных фосфоритов Хубсугульского, Каратауского, Кингисеппского месторождений, получению двойного суперфосфата из частично обезмагниенных фосфоритов, упарке экстракционной фосфорной кислоты, очистке сточных вод производства экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса, особенностям разложения фосфоритов, аммонизации нитратно-фосфатных растворов и утилизации фтора при азотнокислотной переработке природных фосфатов.

Сборник рассчитан на аспирантов, научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области технологии неорганических веществ.

УДК 661.643.2

*Е. А. Орлов, Н. Н. Трещенко, Б. А. Копылев,*
*Г. В. Бельченко, О. В. Швецов*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ОБЕЗМАГНИВАНИЯ ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ И КИНГИСЕППА ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ

Ранее проведенные лабораторные исследования [1, 2] по обезмагниванию доломитизированных фосфоритов Каратау и Кингисеппа сернистым газом выявили возможность проведения как отдельного процесса декарбонизации с получением фосфатного продукта, пригодного для использования в производстве высококачественной фосфорной кислоты и аммофоса, так и совмещенного процесса обезмагнивания и очистки отходящих газов сернокислотного производства.

С целью отработки технических условий процесса обезмагнивания фосфорита Каратау и Кингисеппа с использованием отходящих сернистых газов проведено лабораторное исследование по определению влияния различных технологических параметров (температуры, продолжительности обработки, количества ступеней контактирования) и состава газовой и жидкой фаз на показатели процессов обезмагнивания фосфорита и абсорбции двуокиси серы.

Опыты проводили в лабораторном одно- и двухполочном пенном аппарате (∅ 38 мм) при температуре 60—75 °С, продолжительности обработки суспензии от 10 до 30 мин, скорости газа 0,5—1,3 м/с, концентрации двуокиси серы в газовой смеси 0,082—0,495%, норме $SO_2$ в расчете на карбонаты исходного фосфорита — 100%, концентрации кислорода в газе 8—20%.

В качестве исходных применяли водные и солевые (0—20% $MgSO_4$) суспензии (Ж:Т=2:1÷4:1) фосмуки Каратау месторождения Аксай, содержащей 24,3% $P_2O_5$, 40% CaO, 3,35% MgO, 8,01% $CO_2$ или Кингисеппского флото-

концентрата, содержащего 26,97% $P_2O_5$, 42,7% $CaO$, 2,96% $MgO$, 7,5% $CO_2$, 1,12% $Fe_2O_3$.

Диапазон температур выбран на основе полученных нами ранее данных [2] и объясняется следующими соображениями.

Известно, что повышение температуры благоприятно влияет на скорость процесса окисления $SO_2$ в жидкой фазе [3]. С другой стороны, это повышение приводит к уменьшению растворимости кислорода и $SO_2$. В зависимости от преобладания того или иного фактора процесс абсорбции с повышением температуры может улучшаться или ухудшаться.

Растворимость $SO_2$ уменьшается при увеличении температуры от 40 до 75°С $\sim$ в 2—2,5 раза, а кислорода $\sim$ в 1,3 раза, т. е. с повышением температуры величина отношения концентраций кислорода и $SO_2$ в жидкой фазе увеличивается.

В связи с тем, что при абсорбции $SO_2$ с одновременным ее окислением (т. е. в сульфатном режиме) процесс не зависит от концентрации $SO_2$, а определяется концентрацией кислорода и, в конечном счете, его растворимостью, увеличение соотношения $C_{O_2} : C_{SO_2}$ будет способствовать ускорению процесса в целом.

На основании этого сделано заключение, что на степень абсорбции $SO_2$ оказывает воздействие не столько концентрация $SO_2$ и кислорода в газовой фазе, сколько их концентрационное соотношение $C_{O_2\,(г)} : C_{SO_2\,(г)}$. С его увеличением соответственно возрастает это соотношение в жидкой фазе. Этим, по-видимому, и обусловливается увеличение степени абсорбции $SO_2$ при возрастании температуры в диапазоне от 20 до 75°С, о чем свидетельствуют ранее полученные данные [1].

Как видно из рис. 1, при постоянной температуре (75°С) увеличение отношения $C_{O_2} : C_{SO_2}$ в газе в 3—4 раза незначительно сказывается на степени абсорбции $SO_2$ (опыты проведены на Кингисеппском флотоконцентрате).

Степень поглощения $SO_2$ водной суспензией фосфорита Каратау при 60—75°С и 20%-ной концентрации кислорода в газе на одной полке пенного аппарата составляет 75—80% (кривая 1, рис. 2), а концентрация $SO_2$ на выходе — 0—0,13% в зависимости от начальной концентрации $SO_2$.

При уменьшении концентрации кислорода в газе до 8% степень абсорбции снижается в 1,2—1,4 раза (кривая *2*, рис. 2).

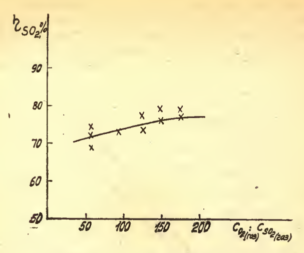



Рис. 1. Влияние отношения концентраций кислорода и двуокиси серы в газе на степень абсорбции $SO_2$

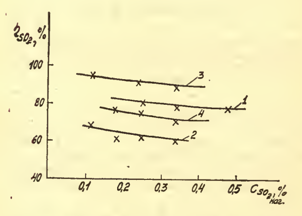



Рис. 2. Влияние концентраций кислорода и двуокиси серы на степень абсорбции $SO_2$: *1* — 20% $O_2$ однополочный пенный аппарат; *2* — 8% $O_2$ однополочный пенный аппарат; *3* — 20% $O_2$ двухполочный пенный аппарат; *4* — 8% $O_2$ двухполочный пенный аппарат

Применение двухполочного пенного аппарата позволяет увеличить степень абсорбции $SO_2$ при использовании газов, содержащих 0,1—0,5% $SO_2$ и 20% кислорода, до 85—95%, а при работе с газом, имитирующим состав отходящих газов сернокислотного производства, до 70—75% (кривые *3* и *4*, рис. 2).

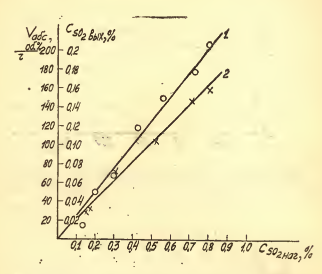



Рис. 3. Влияние начальной концентрации двуокиси серы в газе на конечную концентрацию $SO_2$ и скорость абсорбции двуокиси серы: *1* — $C_{SO_2\,кон} = f/C_{SO_2\,нач}$ *2* — $V_{абс} = f/C_{SO_2\,нач}$

Зависимость концентрации двуокиси серы в газе, выходящем из аппарата, от начальной концентрации $SO_2$ выражается прямой линией (кривая *1*, рис. 3). Это позволяет осуществить расчеты по определению необходимого количества ступеней контактирования для достижения высокой степени абсорбции при различных начальных концентрациях $SO_2$.

Так, при $C_{SO\ вход.} = 0{,}2\%$, $W_г = 1{,}0$ м/с и степени поглощения $SO_2$ $\sim 75\%$ концентрация $SO_2$ после первой ступени контактирования будет составлять $0{,}2(1-0{,}75) = 0{,}05\%$, а после второй ступени $0{,}05(1-0{,}75) = 0{,}0125\%$, что соответствует усредненным значениям, полученным при проведении лабораторных исследований.

При поглощении двуокиси серы водными суспензиями доломитизированных фосфоритов во всем диапазоне концентраций $SO_2$ (0,082—0,495%) и кислорода (8—20%) в газовой смеси наблюдаются 100%-ная степень окисления абсорбированной двуокиси серы и высокая скорость абсорбции.

Скорость поглощения $SO_2$ зависит в основном от величины движущей силы абсорбции. Об этом свидетельствует характер зависимости $V_{абс}=dC/d\tau=f(C_{SO\ вход.})$, представленной на рис. 3 (кривая *2*).

Коэффициент абсорбции двуокиси серы возрастает при увеличении скорости газа в аппарате от 1,5 до 3,0 м/с (согласно ранее проведенным опытным исследованиям), от 4000 до 6000—8000 м/ч, что в 2—4 раза превосходит показатели абсорбции $SO_2$ водой.

На скорость процесса обезмагнивания фосфорита, наряду с изучавшимся ранее влиянием температуры и состава газовой фазы [2], большое воздействие оказывает продолжительность обработки суспензии в пенном аппарате.

Так, за 10 мин при температуре 75 °С и $C_{O_2}=20\%$ из фосмуки Каратау извлекается 33% MgO и 35% $CO_2$, а за 30 мин — 66% MgO и 67,3% $CO_2$. При снижении концентрации кислорода в газовой смеси до 8% для достижения равноценных показателей требуется увеличение продолжительности обработки в 1,3—1,5 раза, т. е. до 40—45 мин. В обезмагненном фосфорите при этом остается 1—1,4% MgO ($\tau$=20—30 мин). Вследствие проведения процесса при достаточно высоких значениях pH (~3—3,8) извлечения $P_2O_5$ в жидкую фазу практически не наблюдается.

В специальной серии опытов изучали влияние состава жидкой фазы на показатели процессов окисления и абсорбции $SO_2$ и обезмагнивания фосфоритов.

Повышение концентрации сульфата магния в растворе от 1 до 20% приводит к значительному снижению величины активности водородных ионов ($a_{H^+}$), рассчитанной на основе значений pH раствора: $a_{H^+}=-\lg[H^+]$.

Присутствие в растворе 3—8% $MgSO_4$ практически не сказывается на величине $a_{H^+}$ и степени окисления, составляющей 100%.

При концентрации сульфата магния выше 10% величина $a_{H^+}$ составляет лишь $10^{-5}$ г-ион/л, а в жидкой фазе обнаруживаются сульфит-ионы, что свидетельствует о неполном окислении $SO_2$.

При этом соответственно наблюдается снижение $\sim$ в 1,5—2,5 раза степени обезмагнивания фосфорита (рис. 1). Очевидно, оптимальным диапазоном для ведения процесса обезмагнивания является pH=3—4, что соответствует величине $a_{H^+}=10^{-3}—10^{-4}$ г-ион/л. Выход за пределы этого диапазона ведет либо к значительному замедлению

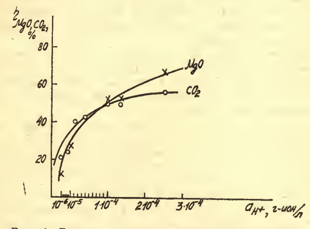



Рис. 4. Влияние величины активности водородных ионов в растворе на степень обезмагнивания и декарбонизации фосфоритов Кингисеппа

процесса обезмагнивания, либо к снижению селективности процесса, выражающемуся в извлечении части $P_2O_5$ в раствор.

Использование метода полного факторного эксперимента позволило вывести уравнения регрессии, справедливые в исследованном температурном и концентрационном диапазоне: $t_{(x_1)}=60—75\,°C$, $\tau_{(x_2)}=10—30$ мин, $C_{O_2\,(x_3)}=8—20\%$; $C_{MgSO_4(x_4)}=0—10\%$.

В частности, для Кингисеппского флотоконцентрата при $W_г=0{,}7$ м/с:

$$\eta_{MgO}=35+4(x_1)+10(x_2)+12(x_3)-4(x_4);$$

$$\eta_{CO_2}=32+3(x_1)+11(x_2)+6(x_3)-4(x_4).$$

Таким образом, проведенные нами исследования показали возможность достижения высоких показателей абсорбции $SO_2$ ($\sim$70—80%) и обезмагнивания фосфорита ($\sim$70%) при обработке водных суспензий фосфоритов Каратау и

Кингисеппа двуокисью серы в однополочном пенном аппарате в течение 20—30 мин при 60—75 °C, норме $SO_2$ — 100%, концентрации кислорода — 20%.

Применение двухполочного пенного аппарата и увеличение продолжительности обработки до 40—50 мин обеспечивает достижение подобных показателей абсорбции и обезмагнивания при использовании газа с низким содержанием кислорода (8—10%) и солевых суспензий фосфорита (10—15%-ного раствора $MgSO_4$).

Полученные данные могут быть использованы при проверке метода сернокислотного обезмагнивания в опытах и опытно-промышленных масштабах.

### Литература

1. Орлов Е. А., Треущенко Н. Н. — В кн.: Тр. ЛенНИИГипрохима, вып. 19, 1975, с. 42—43.
2. Орлов Е. А., Треущенко Н. Н., Копылев Б. А. и др. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Сб. трудов ЛТИ им. Ленсовета, вып. 5, 1976, с. 137—141.
3. Кузьминых И. Н., Яхонтова Е. Л., Салтанов В. П. — В кн.: Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 22, 1956.

УДК 66.074.37

*Е. А. Орлов, Н. Н. Треущенко, Г. В. Бельченко, Г. И. Токарев*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОБЕЗМАГНИВАНИЯ ХУБСУГУЛЬСКОГО ФОСФОРИТА ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ

Ранее проведенные исследования [1, 2] по обезмагниванию доломитизированных фосфоритов различных месторождений (Каратау, Кингисеппа и др.) двуокисью серы позволили определить оптимальные технические условия процесса взаимодействия $SO_2$-содержащих газов с водными суспензиями магнийсодержащих фосфоритов.

Показано [2], что для достижения высоких показателей обезмагнивания фосфоритов и абсорбции двуокиси серы необходимо проведение процесса в условиях сульфатного режима, обеспечивающего высокую скорость окисления $SO_2$ в жидкой фазе (стадии, лимитирующей процесс абсорбции в целом) и высокую селективность процесса обезмагнива-

ния. Такими условиями являются: повышенная температура (>60 °С), определенная концентрация кислорода в газовой смеси (выше 5—8%), норма подаваемой двуокиси серы — 90—100% от стехиометрической в расчете на карбонаты фосфорита, определенный интервал значений pH раствора — 3,0—4,5 и продолжительность обработки — 20—40 мин. Процесс проводят в условиях высокоинтенсивного массообмена в пенном режиме, характеризующимся большой скоростью обновления поверхности контакта фаз.

Парциальное давление $SO_2$ не влияет на процесс, что позволяет работать на самых минимальных концентрациях $SO_2$, т. е. использовать разбавленные выхлопные газы различных производств, в частности сернокислотного.

С целью определения возможности обезмагнивания фосфоритов хубсугульского месторождения отходящими сернистыми газами проведено лабораторное исследование по отработке технических условий различных вариантов процесса обезмагнивания.

Опыты по обезмагниванию хубсугульского фосфорита двуокисью серы проводили в 1—2-х полочном пенном аппарате диаметром 40 мм при температуре 75—90 °С, времени обработки суспензии 30—75 мин, скорости газа 1 м/с, концентрации двуокиси серы в газе 0,05—0,2%, норме $SO_2$ в расчете на карбонаты исходного фосфорита 100—150%, концентрации кислорода в газе 20%.

В качестве исходной применяли водную суспензию (Ж:Т=3÷4:1) фосфорита хубсугульского месторождения, содержащего 21,8% $P_2O_5$, 39,8% $CaO$, 7,2% $MgO$, 18,3% $CO_2$, 0,42% $Fe_2O_3$, 11% $SiO_2$, 1,48% F.

Полученные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что проведение процесса обезмагнивания двуокисью серы в пенном режиме на одной полке пенного аппарата при температуре 75 °С, времени обработки суспензии 30—45 мин, норме подаваемой двуокиси серы 100% позволяет достигнуть 40—45%-ной степени обезмагнивания и 55—60%-ной степени декарбонизации при высокой селективности процесса (pH раствора 4,0—4,6). Степень использования $SO_2$ при этом составляет 55—65%.

Увеличение нормы двуокиси серы до 120—150% и времени обработки до 65—75 мин способствует достижению в конечном итоге почти полного обезмагнивания (при $\tau$=75 мин и норме $SO_2$ 150% степень извлечения $MgO$ составляет 90,4%, карбонатов — 86%). Однако при этом на-

Таблица 1

**Экспериментальные данные по взаимодействию двуокиси серы с водной суспензией хубсугульского фосфорита**
**Скорость газа 1 м/с, Ж : Т = 3 : 1, температура 75 °С**

| Время опыта, мин | Норма $SO_2$, % | pH раствора | Анализ твердой фазы, % | | | | Показатели процесса | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $P_2O_5$ | CaO | MgO | $CO_2$ | $\eta MgO$ | $\eta CO_2$ | Производительность фильтрации, кг/м²ч |
| Однополочный пенный аппарат | | | | | | | | | |
| 30 | 100 | 4,6 | 20,7 | 39,4 | 4,4 | 8,2 | 39,0 | 55,2 | 526 |
| 45 | 100 | 4,3 | 20,6 | 39,8 | 4,1 | 7,0 | 4[illegible],0 | 61,8 | 593 |
| 60 | 100 | 4,1 | 19,3 | 38,9 | 3,3 | 6,1 | 54,0 | 66,8 | 520 |
| 60 | 130 | 3,7 | 17,1 | 36,6 | 2,71 | 3,5 | 62,4 | 81,1 | 563 |
| 75 | 150 | 3,4 | 14,9 | 34,6 | 0,69 | 2,6 | 90,4 | 86,0 | 660 |
| Двухполочный пенный аппарат | | | | | | | | | |
| 55 | 100 | 4,3 | 20,4 | 40,1 | 2,0 | 3,84 | 71,9 | 79,0 | 550 |
| 65 | 100 | 4,2 | 20,9 | 39,5 | 1,9 | 2,5 | 73,7 | 86,5 | 540 |

чинается нежелательный процесс перехода фосфатной части сырья в жидкую фазу (pH = 3—3,5), при этом степень извлечения $P_2O_5$ составляет ~5%. В обезмагненном фосфорите содержится лишь 15—17% $P_2O_5$. Производительность фильтрации суспензии обезмагненного фосфорита (по сухому неотмытому осадку) составляет 500—600 кг/м²ч в пересчете на промышленные условия.

Более эффективным является обезмагнивание в двухполочном пенном аппарате.

Общая степень извлечения MgO при этом составляет 70—75%, а степень декарбонизации — 80—85% (см. табл. 1). Величина pH раствора составляет 4,2—4,3, а извлечения $P_2O_5$ в жидкую фазу — 75—85%. Для достижения полного улавливания $SO_2$ из газа суспензией фосфорита процесс необходимо проводить в 3—4-х полочном пенном аппарате.

Опыты с использованием комбинированного метода, т. е. с дообработкой суспензии после воздействия $SO_2$ серной кислотой, показали, что увеличение нормы кислоты от 20 до 100% в расчете на оставшиеся карбонаты при времени кон-

такта фаз 5—10 мин позволяет повысить степень извлечения MgO на стадии дообработки от 14 до 74% и $CO_2$ от 17 до 82% (табл. 2). При этом во всех случаях наблюдается высокая селективность процесса: извлечения $P_2O_5$ в жидкую фазу не происходит.

Таблица 2

**Экспериментальные данные по комбинированному обезмагниванию хубсугульского фосфорита сернистым газом и серной кислотой**
**Температура 90 °С. Состав фосфорита после 1 стадии: 4% MgO, 7% $CO_2$**

| Время опыта, мин | Норма $H_2SO_4$, % | pH, раствора | Анализ твердой фазы, % | | | | Показатели процесса | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $P_2O_5$ | CaO | MgO | $CO_2$ | $\eta MgO$ | $\eta CO_2$ | Производительность фильтрации, кг/м²ч |
| 5 | 20 | 3,9 | 20,2 | 40,6 | 3,9 | 5,76 | 46 | 68,6 | 922 |
| 10 | 20 | 3,9 | 20,4 | 40,3 | 3,6 | 5,62 | 50 | 69,2 | 910 |
| 5 | 40 | 3,6 | 20,5 | 40,1 | 3,3 | 4,66 | 54 | 74,5 | 1044 |
| 10 | 40 | 3,5 | 20,4 | 40,3 | 2,6 | 4,62 | 64 | 74,8 | 1130 |
| 5 | 70 | 3,0 | 20,6 | 40,0 | 1,89 | 2,84 | 74 | 84,4 | 1205 |
| 10 | 70 | 3,2 | 20,8 | 39,9 | 1,76 | 2,16 | 76 | 83,2 | 1276 |
| 5 | 100 | 2,8 | 20,3 | 40,2 | 1,15 | 1,38 | 84 | 92,4 | 1252 |
| 10 | 100 | 2,8 | 20,3 | 40,4 | 1,12 | 1,23 | 85 | 93,3 | 1403 |

Общая степень обезмагнивания в комбинированном методе достигает 80—85%, декарбонизации — 90—93%. В конечном фосфорите содержится 19—21% $P_2O_5$, 39—40% CaO, 1,1—1,3% MgO, 1,2—1,5% $CO_2$, 13—15% $SO_4^{2-}$.

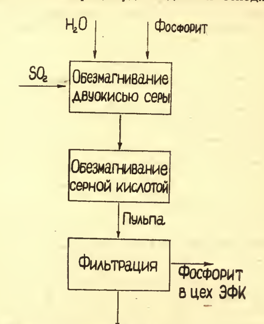
Таким образом, комбинированный метод позволяет значительно повысить достигаемую степень обезмагнивания фосфорита, значительно сократить общую продолжительность процесса и сохранить селективность процесса на уровне сернистокислотного метода.

Кроме того, при этом наблюдается улучшение (в 2—2,5 раза) фильтрующих свойств суспензий обезмагненного фосфорита, что объясняется более интенсивным характером процесса роста кристаллов гипса и гетерокоагуляции на них шламистых частиц осадка [3].

Проведенные исследования дают возможность считать, что использование комбинированного метода является более эффективным и предпочтительным при переработке высокомагнезиальных хубсугульских фосфоритов в удобрения.

Принципиальная технологическая схема переработки хубсугульского фосфорита может быть представлена следующим образом (рисунок).

Водная суспензия фосфорита направляется в двух-трехполочный пенный аппарат, куда подаются отходящие газы




Принципиальная схема обезмагнивания хубсугульского фосфорита комбинированным методом

сернокислотного производства. Процесс протекает при температуре 60—80 °C и pH=4,0—4,5 в течение 30—45 мин, после чего фосфорит дообрабатывается серной кислотой в реакторе с мешалкой в течение 5—10 мин при 90 °C.

Суспензия обезмагненного фосфорита подается на стадию фильтрации, откуда влажный обезмагненный фосфорит направляется на дальнейшую переработку в удобрения.

Фильтрат обезмагнивания (3—6%-ный раствор сульфата магния) может быть переработан в различные ценные магнийсодержащие продукты — сульфат магния, гидроокись магния, магнийаммонийфосфат.

Таким образом, показана возможность успешного использования методов обезмагнивания двуокисью серы и серной кислотой применительно к высокомагнезиальным фосфоритам хубсугульского месторождения.

### Литература

1. Орлов Е. А., Треущенко Н. Н. — В кн.: Тр. ЛенНИИГипрохима, вып. 19, 1975, с. 42—43.

2. Орлов Е. А., Треущенко Н. Н., Копылев Б. А. и др. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Сб. трудов ЛТИ им. Ленсовета, вып. 5, 1976, с. 137—141.

3. Третьякова Р. Г., Треущенко Н. Н., Копылев Б. А. и др. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Сб. трудов ЛТИ им. Ленсовета, вып. 5, 1976, с. 145—149.

УДК 546.185:622.765.5:546.266—325

*Р. А. Кромф, Н. Н. Треущенко, В. А. Беляков*

## СЕРНОКИСЛОТНОЕ ОБЕЗМАГНИВАНИЕ КИНГИСЕППСКИХ ФЛОТОКОНЦЕНТРАТОВ

Известно, что процессы сернокислотного обезмагнивания доломитизированных фосфоритов Каратау в водной суспензии и растворах сульфата магния концентрацией 10—25% $MgSO_4$ технологически легко осуществимы и позволяют получать ценные побочные продукты — гидроокись магния, магнийаммонийфосфат и сульфат магния [1, 2, 3].

Однако селективное извлечение MgO из доломитизированных фосфоритов разных месторождений с применением серной кислоты при минимальном переходе в раствор фосфатной части весьма зависит от структуры фосфорита, его минералогического состава и условий осуществления процесса (температуры, отношения жидкой и твердой фаз, продолжительности процесса, нормы и действующей концентрации кислоты).

При отношении жидкой фазы к твердой 4÷5 : 1, стехиометрической норме серной кислоты (в расчете на карбонаты), температуре 90° степень извлечения MgO из фосфорита Каратау месторождения Аксай составляет за 10—30 мин 65%, а степень перехода в раствор $P_2O_5$ — 5—6%.

В аналогичных условиях степень перехода в раствор $P_2O_5$ из фосфорита Чулактау меньше в 1,5 раза, чем из Аксайского. Это объясняется тем, что фосфорит Чулактау имеет более кристаллическую структуру. При обезмагнивании фосфорита Чулактау серной кислотой при отношении жидкой фазы к твердой 3÷4 : 1, продолжительности процесса 30 мин степень декарбонизации составила 93,5%, степень извлечения $P_2O_5$ — 2,5%.

Кингисеппский фосфорит по своему текстурно-структурному составу представляет собой доломитизированный песчаник, насыщенный в разной степени осколками фосфатных раковин.

Наличие примеси окиси магния 2—2,5% во флотационном концентрате создает технологические трудности при производстве двойного суперфосфата, приводит к перерасходу фосфорной кислоты, снижает качество продукта и не отвечает требованиям химической переработки в сложные удобрения.

Целью данного исследования явилось изучение физико-химических условий селективного извлечения MgO из кингисеппского флотоконцентрата, так как по своим структурным особенностям фосфатная часть кингисеппского фосфорита является более растворимой в кислотах по сравнению с фосфоритами Каратау.

В опытах использовали флотационный концентрат состава, приведенного в таблице.

**Результаты опытных работ по обезмагниванию кингисеппских флотоконцентратов серной кислотой**

**Температура 90 °С, Ж : Т = 4 : 1, норма кислоты 80% в расчете на карбонаты, концентрация кислоты 25—93%**

| Исходный флотоконцентрат, % | | | pH | Обезмагненный флотоконцентрат (состав тв. фазы), % | | | Состав жидкой фазы, % | | | Показатели процесса (степень извл., %) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | MgO | CaO | | $P_2O_5$ | MgO | CaO | $P_2O_5$ | CaO | MgO | MgO | $P_2O_5$ |
| 29,6 | 2,4 | 45,8 | 3,7 | 29,6 | 0,7 | 45,8 | 0,05 | 0,08 | 0,2 | 72 | 0,5 |
| 29,7 | 2,7 | 42,6 | 3,3 | 29,5 | 0,7 | 42,0 | 0,12 | 0,05 | 0,32 | 80 | 1,0 |
| 28,6 | 2,5 | 44,0 | 3,3 | 28,7 | 0,6 | 43,0 | 0,12 | 0,05 | 0,40 | 80 | 1,0 |
| 28,6 | 2,5 | 44,0 | 3,6 | 28,6 | 0,9 | 44,0 | 0,08 | 0,14 | 0,27 | 70 | 0,7 |
| 28,6 | 2,5 | 44,0 | 3,2 | 28,5 | 0,85 | 43,0 | 0,11 | 0,06 | 0,137 | 75,7 | 1,0 |

Опыты проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Фосфорит смешивали с водой (Ж:Т=2,5÷4:1), после термостатирования пульпы в нее подавали серную кислоту концентрации 50—93% в течение 10—30 мин. По истечении заданного времени пульпу расфильтровывали на фильтре Шотта № 1, определяли производительность фильтрации, pH и затем анализировали жидкую и твердую фазы на содержание CaO, MgO и $P_2O_5$ [4].

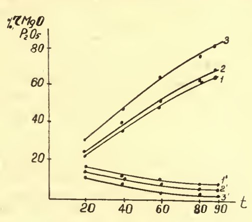



**Рис. 1. Влияние температуры на степень селективности сернокислотного обезмагнивания. Условия: Ж:Т=2,5:1, Н=100%. Время: 1,1' — 10; 2,2' — 20; 3,3' — 90 мин**

Исследование проводили в диапазоне температур 20—90°С, Ж:Т=2,5÷5:1, в течение 10—90 мин, концентрации кислоты от 15 до 98%, нормы кислоты от 80 до 120%.

Результаты опытов подтвердили выявленную нами общую закономерность, характерную для всех кислот, что определяющими факторами селективности процесса являются температура и концентрационные условия (активность $H^+$). При низкой температуре скорости разложения карбонатов и фосфатов близки. Например, степень извлечения $P_2O_5$ при 20°С составляет 15% при степени извлечения MgO 35% (рис. 1).

Повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости разложения карбонатов. При температуре 90°С степень разложения карбонатов составляет 60—80% при извлечении в раствор фосфатной части в количестве не более 1%.

Концентрационные условия определяются количеством жидкой фазы, продолжительностью процесса, нормой и концентрацией подаваемой кислоты, что создает определенную величину pH.

При низких значениях Ж:Т (менее 2:1) степень извлечения $P_2O_5$ довольно значительная (8—12%). Увеличение Ж:Т до 3÷4:1 приводит к снижению степени извлечения $P_2O_5$ до 3% (норма кислоты равна 100%) (рис. 2). Анало-

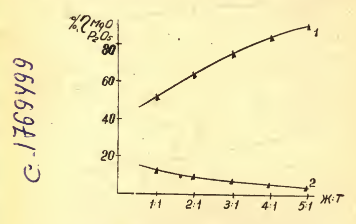


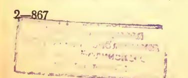

Рис. 2. Влияние Ж:Т на селективность процесса сернокислотного обезмагнивания кингисеппского флотоконцентрата: *1* — MgO; *2* — $P_2O_5$.

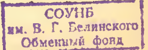
гично влияет продолжительность процесса. С увеличением продолжительности процесса создаются условия, при которых в единицу времени поступает меньше кислоты, что приводит к повышению pH и увеличению селективности процесса.

Проведенные опытные испытания на укрупненной установке производительностью 50 кг/ч подтвердили результаты лабораторных исследований, при этом благодаря более тонкому распределению кислоты и обеспечению кинетических условий удалось достичь максимальной селективности процесса при норме кислоты 80—90%.

В отличие от лабораторных данных в непрерывных условиях в опытных условиях процесс извлечения MgO происходит за 5—10 мин ($\eta_{MgO}$=70—80%) без растворения фосфатной части сырья (табл.). При этом в опытных условиях опре-

2—867





делен оптимальный диапазон pH, при котором происходит максимальное извлечение карбонатов при минимальных потерях $P_2O_5$ (рис. 3). Как видно из рис. наибольшей селективностью процесс обладает в интервале pH от 3,2 до 3,7. Дальнейшее повышение величины pH нецелесообразно, так как приводит к уменьшению **скорости процесса.**

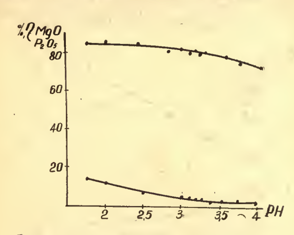



Рис. 3. Влияние pH на селективность процесса сернокислотного обезмагнивания кингисеппского флотоконцентрата: *1* — MgO; *2* — $P_2O_5$

Фильтрующие свойства обезмагненных фосфоритов определяются температурой, продолжительностью процесса и pH среды [5].

При температуре 20° обезмагненный фосфорит фильтруется со скоростью 400—500 кг/м²ч, считая на сухой осадок (в пересчете на промышленные условия). Рост температуры приводит к значительному улучшению фильтрующих свойств пульпы. При температуре 90°C фосфорит фильтруется со скоростью 1000 кг/м²ч.

Значение pH определенным образом сказывается на фильтрации. В более кислых средах при pH 2—2,5 производительность фильтрации составляет 2500—4500 кг/м²ч. При pH 3,2—3,7 (оптимальный диапазон с точки зрения селективности) производительность фильтрации не превышает 1000 кг/м²ч.

Улучшение фильтрующих свойств обезмагненного сырья по сравнению с исходным объясняется наличием в осадке

определенного количества гипса, образующегося при обезмагнивании и обладающего адсорбционной способностью по отношению к мелким частицам нерастворимого осадка, предотвращая закупорку пор фильтровальной перегородки [5].

Увеличение продолжительности процесса, с одной стороны, способствует росту кристаллов гипса, с другой, проявлению десорбционных свойств при его старении, что приводит к снижению активности гипса. Исходя из этого целесообразно проведение процесса не более 45—60 мин.

Проведение процесса в оптимальном режиме (температуре 80—90 °C, Ж : Т = 4 : 1, норма — 80%, продолжительности процесса 10—20 мин) позволяет получить продукт следующего химического состава: $P_2O_5$ — 28%, MgO — 0,7%, CaO — 42%, $CO_2$ — 1,4%.

Полученный обезмагненный флотоконцентрат перерабатывается на двойной суперфосфат при более высоких технологических и экономических показателях с получением более качественного продукта.

### Литература

1. Пат. ФРГ, № 1902736. — «Изобретения за рубежом», вып. № 23, 1977.

2. Пат. Великобритании, № 1486333. — «Изобретения за рубежом», вып. № 23, 1977.

3. Переработка фосфоритов Каратау. Под ред. М. Е. Позина, Б. А. Копылева, В. Н. Белова и др. Л., Химия, 1975, с. 241.

4. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., Госхимиздат, 1963, с.

5. Технология минеральных удобрений. Под ред. М. Е. Позина. — В кн.: Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1976, с. 145.

УДК 661.632.17

*Т. И. Фомичева, М. А. Шапкин, Р. Ю. Зинюк*

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ (48—68,5% $P_2O_5$) ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

В промышленных условиях можно производить концентрированную термическую и экстракционную фосфорную кислоту, содержащую от 50—52 (условно «ортофосфорная»)

до 73,5% (условно «полифосфорная») $P_2O_5$. Поскольку стоимость единицы $P_2O_5$ в кислоте возрастает с повышением ее концентрации, представляет практический интерес при получении удобрений на основе такой кислоты выявление возможности замены последней на более дешевые виды $P_2O_5$, например за счет фосфатного сырья. Однако установление доли внесения природных фосфатов возможно только в результате изучения условий перевода $P_2O_5$ из природных фосфатов в усвояемую форму после их обработки концентрированными (от 52 до 73% $P_2O_5$) растворами фосфорной кислоты.

Известны данные по разложению фосфоритов полифосфорной кислотой, полученной термическим методом для загустевающих [1, 2] и незагустевающих [1—3] пульп. Отмечено, что максимальная скорость разложения каратауских и гулиобских фосфоритов характерна для концентрации кислоты ~73,5% $P_2O_5$, тогда как ортофосфорная кислота, содержащая 63,5% $P_2O_5$, менее активна. Указанный факт объясняют [1] различной степенью диссоциации орто- и полифосфорных кислот (ПФК). Выявлено ускорение процесса разложения фосфорита ПФК с 74—78% $P_2O_5$ при повышении температуры и увеличении соотношения Ж:Т до 6:1 [3, 4]. Процесс получения концентрированного суперфосфата на основе полифосфорных кислот проверен также на полупромышленных установках [5, 6]. При этом наилучшие результаты, по мнению авторов, получены в случае разложения природных фосфатов кислотой с концентрацией 73% $P_2O_5$, предварительно нагретой до 82—110 °С [1].

В настоящей работе изучено разложение кингисеппского фосфорита фосфорной кислотой (48—68,5% $P_2O_5$), полученной соответствующим разбавлением экстракционной ПФК. Для сравнения был проведен ряд опытов с термической фосфорной кислотой (49,5—74,5% $P_2O_5$). Экстракционная полифосфорная кислота содержала 68,5% $P_2O_5$; 3,4% $H_2SO_4$, 0,14% F, 3% $R_2O_3$. Анализ кислоты на наличие полиформ по методике [7] показал, что в ней содержится 48,7% орто-, 10,8% пиро-, 9,0% триполиформ. В экспериментах использовали домолотую фосфоритную муку (остаток на сите 0,071 не более 10%) следующего состава: 28,1% $P_2O_5$, 41,5% CaO, 2,9% MgO, 1,4% $Fe_2O_3$, 0,1% $Al_2O_3$, 2,8% F, 8% $CO_2$. Разложение фосфорита проводили при смешении реагентов, взятых в количестве 82 вес. ч. $P_2O_5$ кислоты на 100 вес. ч. фосмуки, в течение 2—50 мин при комнатной температуре с по-

следующим вызреванием полученной массы в течение 1 ч в воздушном термостате при 120 °C. Норма кислоты, рассчитанная по содержанию CaO, $R_2O_3$, MgO, $P_2O_5$ в разлагаемом фосфорите и первого (водородного) иона в фосфорной кислоте [8], составила 95% от стехиометрии. В продукте стандартными методами [9] определяли содержание $P_2O_5$ общей, усвояемой, свободной, а также $H_2O$ как непосредственно после сушки, так и после дозревания суперфосфата (до 40 сут). Полученные аналитические данные использовали при нахождении коэффициента разложения фосфатного сырья ($K_{разл}$). Для обеспечения достоверности результатов опыты при одних и тех же условиях дублировались 3—6 раз. Среднестатистическая относительная погрешность в определении $K_{разл}$ при этом составляла 5%.

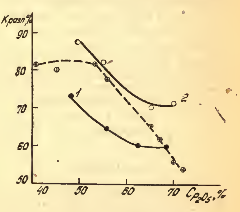



Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения от концентрации фосфорной кислоты при оптимальном времени смешения: *1* — экстракционная фосфорная кислота; *2* — термическая фосфорная кислота; ⊗ — литературные данные [2]

Экспериментально изучена зависимость коэффициента разложения от различных параметров процесса (концентрации фосфорной кислоты, времени смешения реагентов, присутствия примесей). Установлено, что при повышении концентрации фосфорной кислоты (как термической, так и экстракционной) $K_{разл}$ уменьшается (рис. 1). На рис. 1 приведены также данные [6] о разложении кингисеппского фосфорита термической фосфорной кислотой при 25 °C в течение 1 ч и норме 100% от стехиометрии. Анализ литературных данных [10] по изменению активности водородных ионов и вязкости насыщенных растворов* в системе $CaO—P_2O_5—H_2O$ [11] свидетельствует о том, что увеличение активности водородных ионов с ростом концентрации $P_2O_5$ в системе от 48 до 64% существенно (в 2,2 раза) отстает от

* Вязкость раствора, содержащего 64% $P_2O_5$, определена нами экстраполяцией данных [11].

увеличения вязкости растворов. Указанное обусловливает снижение коэффициента разложения фосфата по мере повышения концентрации фосфорной кислоты в изученном интервале содержаний $P_2O_5$. Полученные на основе ЭФК образцы суперфосфата содержали 42,5—44% $P_2O_{5\,усв}$, а при применении термической фосфорной кислоты концентрация $P_2O_{5\,усв}$ достигает 46—49% при 3—7% $H_2O$. Содержание свободной кислоты в случае разложения фосфорита полифосфорной кислотой сравнительно велико (10—16% в пересчете на $P_2O_{5\,св}$), что связано с уменьшением величины $K_{разл}$ до $\sim$60%. Опыты показали, что $K_{разл}$ после сушки практически не зависит от времени смешения реагентов. Однако физические свойства продукта при этом меняются. Оптимальное время смешения для экстракционной кислоты разных концентраций, при котором получается рассыпчатый, немажущийся продукт, приведено ниже.

| Содержание $P_2O_5$ в кислоте, % | 48,0 | 55,5 | 62,3 | 68,5 |
|---|---|---|---|---|
| Время смешения, мин | 2 | 3 | 5 | 10 |

Как видно, повышение концентрации кислоты приводит к необходимости более длительного смешения реагентов, во время которого достигается равномерное распределение частиц фосфата и фосфорной кислоты. О важности стадии смешения свидетельствует тот факт, что доразложение фосфата при хранении суперфосфатной массы протекает тем эффективнее, чем больше время смешения реагентов (рис. 2).

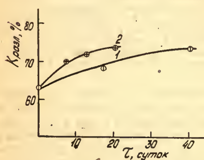



Рис. 2. Зависимость коэффициента разложения фосфорита от времени вылеживания двойного суперфосфата (концентрация ПФК — 68,5% $P_2O_5$): *1* — время смешения 4 мин; *2* — время смешения 50 мин

Рассмотрено влияние добавок серной и кремнефтористоводородной кислот, вносимых в экстракционную фосфорную кислоту перед разложением фосфорита. Установлено, что увеличение концентрации серной кислоты в исходной ЭФК при постоянной норме $P_2O_5$ незна-

чительно повышает коэффициент разложения фосфорита кислотой, содержащей 55,5% $P_2O_5$, а при концентрации кислоты 60% $P_2O_5$ функциональная зависимость $K_{разл} = f(C_{H_2SO_4})$ носит противоположный характер (рис. 3). Ранее [12] в результате изучения топохимического взаимодействия природного фосфата с растворами фосфорной кислоты, содержащими серную кислоту, показано, что значительное диффузионное сопротивление разложению оказывают сульфатные покровы, образующиеся на зернах апатита. При этом с ростом концентрации $P_2O_5$ в кислоте от 45 до 54% отрицательное влияние $SO_4^{2-}$ усугубляется. Таким образом, полученные нами данные согласуются с литературными и дополняют их. Введение кремнефтористоводородной кислоты в количестве, соответствующем 1,6% F, активизирует разложение (рис. 4). Дальнейшее увеличение концентрации фтора до 4,3% снижает $K_{разл}$. При объяснении влияния добавок кремнефтористоводородной кислоты на процесс разложения следует учитывать как повышение нормы [13] и активности водородных ионов [14] в присутствии $H_2SiF_6$, так и возможность образования кремнефторидов и фторидов кальция, особенно по мере повышения концентрации фосфорной и кремнефтористоводородной кис-

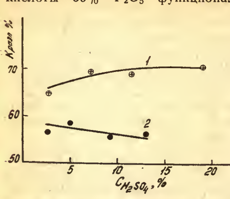



Рис. 3. Зависимость коэффициента разложения фосфорита от содержания серной кислоты в фосфорной кислоте: *1* — 55% $P_2O_5$; $\tau_{смеш} = 3$ мин; *2* — 60% $P_2O_5$; $\tau_{смеш} = 5$ мин

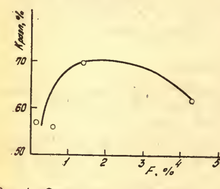



Рис. 4. Зависимость коэффициента разложения фосфорита от содержания $H_2SiF_6$ в фосфорной кислоте концентрации 60% $P_2O_5$ (время смешения 3 мин)

лот [15]. Осаждаясь на поверхности фосфата, мелкодисперсные осадки фторидов кальция, вероятно, оказывают существенное диффузионное сопротивление процессу разложения. Указанные факторы и определяют достаточно сложную функциональную зависимость степени разложения фосфата от концентрации $H_2SiF_6$ в исследованных условиях.

При изучении ИК-спектров образцов суперфосфата, полученных с применением ПФК, не выявлено каких-либо отличий от промышленных образцов двойного суперфосфата на основе ортофосфорной кислоты, что согласуется с литературными данными о практическом отсутствии конденсированных фосфатов в удобрениях, приготавливаемых с использованием кислот, содержащих около 73% $P_2O_5$ [5].

Таким образом, показана возможность получения суперфосфата с содержанием $P_2O_{5\,усв}$ в диапазоне 42,5—49,0% путем разложения кингисеппского фосфорита фосфорной кислотой высокой концентрации (более 55% $P_2O_5$). При этом 20—25% $P_2O_5$ полифосфорной кислоты можно заменить усвояемой формой $P_2O_5$ природного фосфата, получаемой в процессе взаимодействия последнего с ПФК. Добавки серной кислоты в исходную фосфорную незначительно изменяют степень разложения фосфорита, а дополнительное введение кремнефтористоводородной кислоты оказывает достаточно сложное влияние на процесс вскрытия фосфата.

### Литература

1. Вишнякова А. А. Фосфорные удобрения из каратауских, гулиобских и других фосфоритов. Ташкент, «ФАН», 1973, 235 с.
2. Зырина Т. А., Шокин И. Н., Яхонтова Е. Л. — В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, вып. 65, с. 3—5.
3. Ханмов В. М., Набиев М. Н., Здукос А. Т. Кинетика процесса разложения фосфоритов Каратау полифосфорной кислотой. — «Узб. хим. ж.», 1970, № 4, с. 9—13; 1972, № 5, с. 17—19; 1974, № 4, с. 67—69.
4. Ханмов В. М. Автореф. канд. дис. Ташкент, 1973.
5. Суперфосфат. Под ред. А. А. Соколовского, М., «Химия», 1969, 336 с.
6. Phillips A. B., Young R. D., Heil F. G., Morton M. M.— «Agric. and Food Chem», 1960, vol. 8, N 4, p. 310.
7. Ионова А. А., Постников Н. И. — «Химическая промышленность», 1969, № 3, с. 198.
8. Копылов В. А. и др. Производство двойного суперфосфата. М., «Химия», 1976, 189 с.
9. Суперфосфат двойной гранулированный. ГОСТ 16306—75. М., ГК СМ СССР, 1975, с. 13.
10. Краснов К. С. — ЖПХ, 1955, 28, с. 1275.

11. Орехов И. И., Терещенко Л. Я., Чеботаренко Н. И.— ЖПХ, 1971, № 7, с. 1558—1560.
12. Жданова М. В., Соколова М. Е., Позин М. Е., Варшавский В. Л. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Л., 1977, с. 38—47.
13. Позин М. Е., Жильцова Д. Ф., Свердлова В. П.— В кн.: Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., «Химия», 1970, с. 130—134.
14. Позин М. Е. — ЖПХ, 1976, 49, № 12, с. 2593—2605.
15. Позин М. Е., Копылев Б. А., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д. — В кн.: Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., «Химия», 1970, с. 203—209.

УДК 661.632.17

*Б. Д. Гуллер, М. В. Жданова, М. В. Урецкая, М. Е. Позин*

## О ПОЛУЧЕНИИ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Как известно [1], в настоящее время для получения двойного суперфосфата в СССР применяют в качестве первичного фосфатного сырья апатитовый концентрат (на стадии экстракции фосфорной кислоты), а в качестве вторичного — флотоконцентраты апатита либо кингисеппских фосфоритов.

Вопрос об использовании в указанных производствах растворов экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из магнийсодержащих фосфоритов, до сих пор не решен, так как по данным лабораторных исследований [2—3] нейтрализация кислоты ионами магния приводит к резкому снижению степени разложения природного фосфата.

Заметим, что в реальных растворах экстракционной фосфорной кислоты, например, полученной из фосфоритов Каратау, наряду с катионами $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ присутствуют анионы $SO_4^{2-}$, $SiF_6^{2-}$, $F^-$. Соответственно, отношение $MgO:SO_3$ в кислоте может изменяться в широких пределах ($\sim$ от 0,7 до 2,5) в зависимости от состава сырья и режима экстракции [5, 6].

В связи с этим представляет интерес получение в сопоставимых условиях данных по разложению природного фосфорита в фосфорнокислотных растворах, содержащих примеси как фосфата, так и сульфата магния.

Для проведения опытов были использованы модельные растворы концентрации 48—55% $P_2O_5$, приготовленные на основе термической или полученной из апатита (Волховский алюминиевый завод им. С. М. Кирова) упаренной экстракционной фосфорной кислоты (состав, мас. %: $P_2O_5$ — 49,4; $CaO$ — 0,2; $SO_3$ — 0,03; $R_2O_3$ — 1,3; $F$ — 0,8).

В качестве вторичного фосфатного сырья был применен образец фосфорита Каратау, частично обезмагненный обработкой раствором сульфата магния в серной кислоте [7] и содержащий в мас. %: $P_2O_5$ — 23,1; $CaO$ — 38,3; $MgO$ — 2,4; $SO_4$ — 8,5; $R_2O_3$ — 1,8.

Разложение фосфорита проводили стехиометрической нормой фосфорной кислоты, рассчитанной с учетом концентрации различных примесей (в том числе и сульфата кальция) в фосфорите и в фосфорной кислоте [1]. Смешение реагентов осуществляли при 50 °C в реакторе с мешалкой. Полученную пульпу выдерживали 1 ч в воздушном термостате при 80 °C (имитация вызревания суперфосфатной массы в камере). Сушку продукта после «камеры» осуществляли при 80 °C в течение 3 ч. Степень разложения фосфорита определяли после предварительной отмывки навески ($\sim$2 г) от усвояемых форм $P_2O_5$ по методике, описанной ранее [8].

Результаты проведенных исследований показывают (табл. 1—3), что введение ионов магния в термическую или экстракционную фосфорную кислоту как в виде фосфатных, так и сульфатных соединений приводит к снижению степени разложения фосфорита. Так, при содержании лишь 1,4% сульфата магния в растворе термической фосфорной кислоты концентрации 50% $P_2O_5$ степень разложения фосфорита уменьшается в камерном продукте от 77 (в отсутствие сульфата магния) до 73%, а в продукте после сушки от 80 до 76% соответственно. Увеличение содержания сульфата магния до 8% снижает степень разложения фосфорита в «камерном» продукте и в продукте после сушки на 24 абс. % — от 77 до 53 и от 80 до 56% соответственно (табл. 1, рис. 1).

С увеличением концентрации фосфорной кислоты отрицательное влияние сульфата магния несколько усиливается (см. табл. 1). При этом добавки сульфата магния в термическую фосфорную кислоту независимо от концентрации последней в равной степени уменьшают разложение фосфорита как в продукте после камеры, так и после его высушивания (см. рис. 1, кривые *1* и *1′*).

Таблица 1

Влияние добавок сульфата магния на разложение фосфорита растворами термической фосфорной кислоты

| Содержание в растворе, мас. % | | Содержание в суперфосфатной массе, мас. % | | | | | | Степень разложения фосфорита, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | после камеры | | | после сушки | | | | |
| $P_2O_5$ | $MgSO_4$ | $P_2O_5$ общ | $P_2O_5$ усв | влага | $P_2O_5$ общ | $P_2O_5$ усв | влага | после камеры | после сушки |
| 49,5 | 0 | 40,8 | 38,3 | 15,6 | 43,8 | 41,5 | 8,7 | 77 | 80 |
| 49,5 | 1,4 | 40,5 | 37,5 | 17,3 | 42,8 | 40,1 | 13,9 | 73 | 76 |
| 49,5 | 4,4 | 40,6 | 35,9 | 17,9 | 41,8 | 38,1 | 13,2 | 63 | 65 |
| 50 | 8,1 | 40 | 35,1 | 16,3 | 41,6 | 36,7 | 11,5 | 53 | 56 |
| 55 | 0 | 43 | 39,7 | 14,2 | 45,4 | 42,4 | 6,3 | 71 | 74 |
| 55 | 1,5 | 42,8 | 39,0 | 11,4 | 45,3 | 41,8 | 6,2 | 67 | 71 |
| 55 | 8,0 | 42,0 | 36,6 | 13,0 | 43,9 | 39 | 9,2 | 51 | 57 |

Таблица 2

**Влияние добавок сульфата и окиси магния на разложение фосфорита растворами экстракционной фосфорной кислоты концентрации 48% $P_2O_5$**

| Исходный раствор | | Содержание в суперфосфатной массе, мас. % | | | | | | Степень разложения фосфорита, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | после камеры | | | после сушки | | | | |
| добавка | содержание Mg, % | $P_2O_{5\,общ}$ | $P_2O_{5\,усв}$ | влага | $P_2O_{5\,общ}$ | $P_2O_{5\,усв}$ | влага | после камеры | после сушки |
| $MgSO_4$ | 0 | 40,1 | 39,6 | 17,1 | 43,6 | 41,1 | 9,9 | 70 | 75 |
| " | 0,2 | 40,0 | 36,6 | 17,3 | 43,1 | 40,5 | 10,7 | 67 | 74 |
| " | 0,4 | 39,8 | 37,6 | 18,0 | 42,8 | 39,7 | 11,4 | 65 | 73 |
| " | 0,8 | 40,2 | 36,4 | 16,6 | 42,7 | 39,2 | 11,6 | 63 | 67 |
| " | 1,5 | 39,6 | 35,7 | 18,0 | 41,9 | 37,8 | 13,2 | 62 | 63 |
| MgO | 0,8 | 40,7 | 37,1 | 16,9 | 45 | 41,9 | 10,1 | 65 | 69 |
| " | 1,3 | 40,7 | 37 | 17,1 | 44,8 | 40,9 | 11,2 | 64 | 66 |
| " | 2,0 | 41,7 | 37,6 | 17,0 | 46 | 41,7 | 11,4 | 58 | 60 |

Таблица 3

**Влияние отношения $MgO:SO_3$ в экстракционной фосфорной кислоте (48% $P_2O_5$) на разложение фосфорита**

| Исходный раствор | | | Содержание в суперфосфатной массе, мас. % | | | | | | Степень разложения фосфорита, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| содержание, мас. % | | мольное отношение $\frac{MgO}{SO_3}$ | после камеры | | | после сушки | | | | |
| $MgO$ | $SO_3$ | | $P_2O_{5\,общ}$ | $P_2O_{5\,усв}$ | влага | $P_2O_{5\,общ}$ | $P_2O_{5\,усв}$ | влага | после камеры | поске сушки |
| 0,43 | 0,87 | 1 | 39,8 | 36,7 | 18,0 | 42,8 | 39,7 | 11,4 | 65 | 73 |
| 0,43 | 1,24 | 0,7 | 39,4 | 36,0 | 18,5 | 42,4 | 39,1 | 12,2 | 67 | 70 |
| 0,43 | 1,7 | 0,5 | 39,7 | 35,8 | 17,8 | 43,3 | 39,9 | 10,4 | 64 | 71 |
| 0,43 | 4,3 | 0,2 | 39,4 | 36,1 | 18,6 | 42,1 | 38,7 | 12,9 | 70 | 71 |
| 1,03 | 0,87 | 2,4 | 40,1 | 36,7 | 16,9 | 43,1 | 39,8 | 10,9 | 65 | 70 |
| 1,43 | 0,87 | 3,4 | 40,1 | 35,9 | 17,0 | 43 | 39,6 | 11,0 | 63 | 68 |
| 2,43 | 0,87 | 5,6 | 41,2 | 37,1 | 14,8 | 43,6 | 39,6 | 9,6 | 57 | 60 |

Введение в экстракционную фосфорную кислоту небольших количеств сульфата магния — от 0,7 до 1,5% (0,2—0,4% MgO) снижает степень разложения фосфорита в продукте после «камеры» и в продукте после «сушки» в среднем

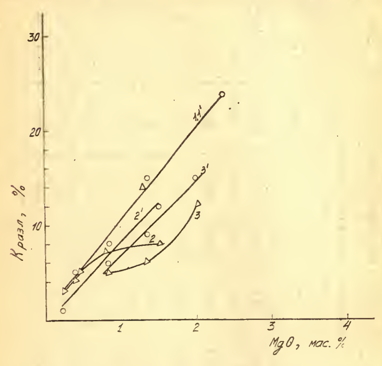



Рис. 1. Снижение степени разложения ($\Delta K_{разл}$) фосфорита в зависимости от концентрации сульфата (*1*, *2*) и фосфата (*3*) магния в растворах термической (*1*) и экстракционной (*2*, *3*) фосфорной кислоты: *1*, *2*, *3* — продукт после «камеры»; *1'*, *2'*, *3'* — продукт после сушки

на 7 абс. %. Дальнейшее увеличение концентрации сульфата магния от 1,5 до 5% (~0,4—1,5% MgO) уменьшает степень разложения фосфорита после камеры всего на 1 абс. %, а в продукте после сушки — на 5 абс. % (см. рис. 1, кривые *2* и *2'*). Наблюдаемое меньшее снижение степени разложения фосфорита при использовании экстракционной фосфорной кислоты (ср. кривые *1* и *2*, рис. 1), по-видимому, обусловлено несколько иными условиями протекания кристаллиза-

ционно-коагуляционных процессов при смешении реагентов. На это указывает, в частности, меньшая скорость загустевания пульпы по сравнению с таковой в опытах с использованием растворов термической фосфорной кислоты.

При обработке использованного образца обезмагненного фосфорита растворами экстракционной фосфорной кислоты, частично нейтрализованной окисью магния, также наблюдалось снижение степени разложения фосфата (см. табл. 2, рис. 1), особенно при содержании фосфата магния (в пересчете на MgO) более 1,5%. Так, при содержании в фосфорной кислоте 1,3% MgO степень разложения фосфорита составляет 64% в продукте после «камеры» и 66% — в продукте после сушки, при 2% MgO — 57 и 60% по сравнению с 70 и 75% соответственно — в отсутствие ионов магния.

Установленное отрицательное влияние примесей соединений магния на процесс разложения фосфорита обусловлено, видимо, как уменьшением растворимости монокальцийфосфата в присутствии ионов магния [1, 9], так и образованием шламовых покровов из кристаллов сульфата кальция на зернах природного фосфата.

Указанные предположения подтверждаются представленными в табл. 3 результатами опытов по разложению обезмагненного фосфорита растворами экстракционной фосфорной кислоты с различным мольным отношением $MgO:SO_3$ (в опытах с использованием фосфорнокислотных растворов, содержащих примесь свободной серной кислоты, при расчете стехиометрической нормы учитывали количество фосфорной кислоты, образующейся в результате реакции серной кислоты с природным фосфатом, и убыль последнего).

Как видно из табл. 3, наличие в исходном растворе свободной серной кислоты (от 0,5 до 2%) мало сказывается на конечной степени разложения фосфорита. Так, при использовании раствора, содержащего 1,3% $MgSO_4$ (0,43% MgO, $MgO:SO_3=1$) степень разложения в продукте составляла 65, а после сушки — 73%. При концентрации серной кислоты 2% ($MgO:SO_3=0,2$) степень разложения фосфорита в камерном продукте несколько возрастает (в среднем до 70%), а в продукте после сушки практически остается неизменной и составляет 71%. В отличие от этого добавка в раствор окиси магния уменьшает степень разложения фосфорита.

Из приведенных данных видно, что с увеличением концентрации фосфата магния до 1 и 2% MgO степень разложения фосфорита снижается в продукте после камеры от

65 до 63 и 57% соответственно, а в продукте после сушки — до 68 и 60%. В целом величина степени разложения использованного образца обезмагненного фосфорита в растворах фосфорной кислоты с добавкой различных соединений маг-

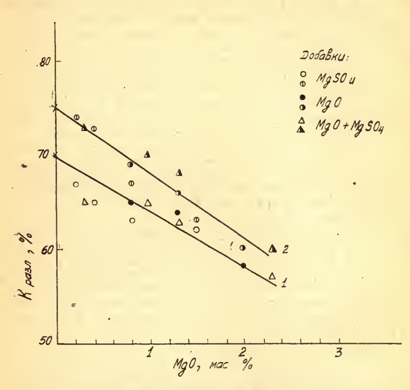



Рис. 2. Влияние примеси соединений магния в фосфорной кислоте на изменение степени разложения обезмагненного фосфорита. *1* — продукт после «камеры»; *2* — продукт после сушки

ния с погрешностью ±2 абс. % описывается линейной зависимостью (рис. 2), характеризующей отрицательное влияние суммарной концентрации MgO в исходном растворе.

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила получить следующие уравнения для вычисления степени разложения фосфорита при различных концентрациях магния в экстракционной фосфорной

кислоте ($x$ — % MgO): для продукта после камеры $K_{разл}=68{,}6-4{,}7x$ при остаточной дисперсии $S^2_{ост}=0{,}12$ и $\Delta K_{разл}=1{,}3$; для продукта после сушки — $K_{разл}=74{,}9-6{,}7x$ при остаточной дисперсии $S^2_{ост}=0{,}1$; $\Delta K_{разл}=1{,}3$.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что за счет варьирования сульфатного режима в процессе экстракции фосфорной кислоты из магнийсодержащих фосфоритов вряд ли возможно добиться повышения степени разложения вторичного сырья. Последняя определяется суммарной концентрацией ионов магния, которая для достижения степени разложения фосфорита в готовом продукте не менее 70% не должна превышать 1—1,5% MgO.

### Литература


1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. 4-е изд., т. 2, Л., «Химия», 1971, 1525 с.
2. Позин М. Е., Жильцова Д. Ф., Свердлова В. П. — В кн.: Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., «Химия», 1970, с. 122.
3. Гильманова Г. Б. Автореф. канд. дис. МХТИ им. Менделеева, 1971, 19 с.
4. Вейдерма М. А. Автореф. докт. дис. Таллин, НИУИФ им. Я. В. Самойлова, 1972, 42 с.
5. Борисов В. М., Серебряная Р. М., Дохолова А. Н., Севастьянова Р. К., Канчиц Б. М. — «Химическая промышленность», 1976, № 7, с. 25—27.
6. Алешин А. М., Борисов В. М., Кармышов В. Ф. и др. — «Химическая промышленность», 1976, № 7, с. 30—32.
7. Третьякова Р. Г. Автореф. канд. дис. ЛТИ им. Ленсовета, 1976, 18 с.
8. Жданова М. В., Соколова М. Е., Позин М. Е., Варшавский В. Л. — В кн.: Межвузовский сборник научных трудов, 1977, с. 38—48.
9. Шпунт С. Я. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. Л., «Наука», 1966, с. 55—58.


УДК 661.631.8

*И. С. Никандров, В. В. Загурская, В. А. Ершов*

## РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНОГО ПЕРЕДЕЛА ЖЕЛТОГО ФОСФОРА В КРАСНЫЙ

В соответствии с основным направлением развития туковой промышленности важное значение приобретает разработка новых видов удобрений, в том числе концентрированных долгодействующих удобрений с регулируемой усвояе-

мостью. Успешные испытания НИУИФ [1] по применению красного фосфора в качестве фосфорсодержащего компонента удобрений указывают на возможность приготовления на его основе концентрированных сложных гранулированных и суспендированных удобрений. Высокая концентрация питательных компонентов (229% $P_2O_5$), возможность регулирования усвояемости подбором катализаторов и долговременность действия делают красный фосфор весьма перспективным для использования в сельском хозяйстве. Выпуск удобрительного красного фосфора одновременно способствует решению проблемы переработки и утилизации фосфорного шлама.

Существующая технология передела желтого фосфора в реакторах периодического действия характеризуется малой производительностью и наличием трудоемких ручных операций. Производство удобрительного красного фосфора рационально может быть организовано лишь непрерывным способом. Техническое осуществление известных методов непрерывного передела [2, 3] из-за трудностей выделения суспендированного красного фосфора из большого объема белой модификации [2] и наличия большого потока ретура [3] крайне затруднено. Более перспективно использование способа, предложенного ЛенНИИГипрохимом [4], исключение ретура в котором достигается распределением желтого фосфора в значительном объеме красного с образованием сыпучей реакционной смеси.

Данная технология может быть осуществлена в трех последовательно установленных реакторах (рис. 1). В первом реакторе *4*, представляющем собой вращающийся барабан, помещенный в муфельную печь *5*, осуществляется непрерывное приготовление реакционной смеси. Желтый фосфор распределяется форсунками *2*, готовая смесь через окна *6* и выгрузную камеру *7* подается во второй реактор *9*. Температура в первом реакторе 250—260 °С, в реакторе *9* 280—290 °С и в реакторе *10* 300—320 °С. Второй и третий реакторы целесообразно изготовить совмещенно.

Ранее проведенными исследованиями [5] было установлено, что передел желтого фосфора в присутствии значительного количества красного относится к реакции первого порядка.

Для расчета реакторов передела необходимы данные скорости передела в условиях перемешивания. Исследование

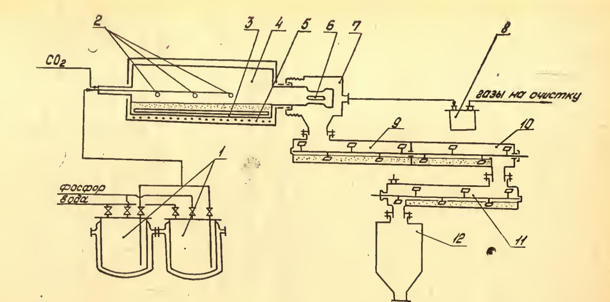



Рис. 1. Технологическая схема непрерывного производства красного фосфора: 1 — дозаторы фосфора; *2* — форсунки; *3* — мелющие тела; *4* — реактор 1; *5* — муфельная печь; *6* — окна выгрузки; *7* — бункер выгрузки; *8* — гидрозатвор; *9*, *10* — реакторы 2 и 3; *11* — холодильник; *12* — сборник продукта

процесса проводили в передельной мельнице периодического действия, перемешивание массы в котором осуществляли лопастной мешалкой с числом оборотов ~200 об/мин. Желтый фосфор дозировали форсункой в разогретую до температуры опыта навеску (100 г) красного фосфора. Время дозирования составляло 15—20 мин. По окончании опыта

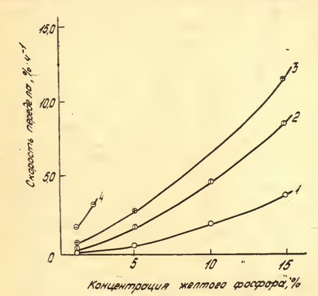



Рис. 2. Зависимость скорости передела от содержания желтого фосфора в исходной реакционной массе при температуре передела (°С): *1* — 220; *2* — 260; *3* — 280 и *4* — 320

аппарат охлаждали обдувом воздухом (15—20 мин) и отбирали усредненную пробу на определение белой модификации известным методом [6]. В работе использовали технические образцы желтого и красного фосфора. По результатам опытов определены скорости передела, представленные на рис. 2. При расчете скорости принимали во внимание протекание передела и в период дозирования желтого фосфора. Учитывая равномерность подачи фосфора, в общее время передела включали и половину времени дозирования.

Степень передела фосфора в реакционной массе, начальное отношение красного фосфора к желтому в которой

6—9 : 1, для температур 220, 260 и 280 °C достигает соответственно 18, 48 и 73%. Это обеспечивает повышение концентрации красной модификации в реакционной смеси со средней скоростью 2,2; 6,0 и 9,0% $\cdot$ ч$^{-1}$. При уменьшении концентрации желтого фосфора в смеси скорость передела понижается. Для смеси с содержанием 1% желтого фосфора при 300—320 °C она равна 0,4—2,0% $\cdot$ ч$^{-1}$. Ранее определено [5], что исключение схватывания реакционной массы достигается при содержании желтого фосфора в смеси менее 20%. Это и должно быть обеспечено режимом работы первого реактора, приближающегося к условиям реактора идеального смешения.

Уравнение материального баланса в общем виде представляется уравнением

$$\frac{dG_i}{d\tau} = \Delta\Phi_i + r_i V, \qquad (1)$$

где $G_i$ — масса $i$-го компонента; $\Delta\Phi_i$ — изменение $i$-го компонента; $r_i$ — скорость превращения и $V$ — реакционный объем.

Исходя из уравнения 1, баланс красного фосфора:

$$-Gx + (G - G_1)x + \alpha[G_1 + (G - G_1)(1 - x)] = 0, \qquad (2)$$

где $G$ и $G_1$ — количество реакционной массы и дозируемого желтого фосфора; $x$ — концентрация красного фосфора в реакционной массе на выходе из реактора; $\alpha$ — степень передела, достигаемая в реакторе.

Обозначив долю красного фосфора, загружаемого в реактор в качестве затравки, от общего веса реакционной массы через $n$

$$\frac{G - G_1}{G} = n \qquad (3)$$

получим, что степень передела

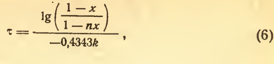
$$\alpha = \frac{x(1 - n)}{1 - nx}. \qquad (4)$$

Поскольку передел желтого фосфора при наличии соизмеримого количества затравки красной модификации является реакцией первого порядка, то для условий необратимости

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}, \qquad (5)$$

где $k$ — константа скорости процесса передела, а $\tau$ — время пребывания в аппарате.

Отсюда необходимое время пребывания



$$\tau = \frac{\lg\left(\frac{1-x}{1-nx}\right)}{-0,4343k}, \tag{6}$$

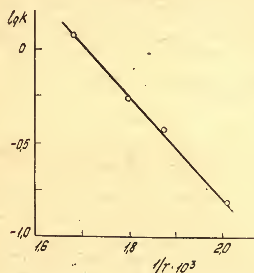



Рис. 3. Зависимость константы скорости ($k$, $ч^{-1}$) от температуры передела ($T$, K)

а текущая концентрация красного фосфора в реакционной смеси на выходе из первого реактора

$$x = \frac{\alpha}{1 + n(\alpha - 1)}. \tag{7}$$

Таким образом, характеристическое уравнение зависимости концентрации красного фосфора в элементарном объеме реакционной смеси может быть записано в следующем виде:

$$x = \frac{1 - e^{-k\tau}}{1 + ne^{-k\tau}}. \tag{8}$$

Поскольку второй и третий реакторы работают в режиме, приближенном к непрерывнодействующему реактору идеаль-

ного вытеснения, их характеристическое уравнение может быть выражено в виде

$$k\tau = 2{,}3\lg\frac{x'(n-1)}{xn'}, \qquad (9)$$

где $x'(n-1)$ и $x'n$ — концентрация желтого фосфора на выходе из предыдущего и рассматриваемого реакторов.

Как установлено [7], рабочий объем первого реактора минимален при соотношении количеств затравки и дозируемого желтого фосфора, равным 9—12, а для сохранения сыпучей структуры реакционной массы в течение всего процесса должно быть обеспечено условие $x \geqslant 0{,}85$ (в весовых долях). Константы скорости передела приведены на рис. 3.

В соответствии с уравнением (6) при температуре 260 °С необходимое время пребывания массы в первом реакторе должно быть не менее 1,1 ч. При этом минимально допустимая степень передела желтого фосфора в первом реакторе должна быть ($\alpha = 0{,}362$) 36,2%. При меньшей степени передела будет протекать постепенное уменьшение концентраций красного фосфора и при $n < 0{,}8$ произойдет схватывание массы в последующих реакторах.

**Характеристика реакторов передела фосфора при мощности технологической нитки 1600 т/год**

| Показатель | Номер реактора | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Содержание желтого фосфора на выходе из реактора, % | 15 | 1,0 | 0,01 |
| Время пребывания массы в реакторе, ч | 1,1 | 5 0 | 4,6 |
| Температура в реакторе, °С | 260 | 280 | 320 |
| Коэффициент заполнения | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| Общий объем реактора, м$^3$ | 7,54 | 2,96 | 2,85 |

Результаты расчета реакторов, приведенные в таблице, показывают, что при мощности технологической нитки 1600 т/год размеры первого реактора будут: диаметр 1,0 м, длина 9,6 м, а второго и третьего при их совмещенном изготовлении: диаметр 0,87 м, длина 9,8 м.

Полученные данные использованы при проектировании опытной установки и подготовке исходных данных для проектирования опытно-промышленного производства.

Литература

1. Таланов Н. Д., Золотухина Т. П., Васильева Л. В. н др. Влияние различных примесей на процесс окисления красного фосфора. — В кн.: Тр. НИУИФ № 226, 1975, с. 62—64.
2. Miller P., Wilson R., Tussin J. — «Ind. and Eng. Chem.», 1948, vol. 40, N 2, p. 257.
3. Таланов Н. Д. Непрерывный ретурный способ получения красного фосфора. Авт. свид. СССР, № 135473, кл. 12i, 31. заявл. 9.05.60, опубл. 10.02.61.
4. Назаров Е. А., Загурская В. В., Никандров И. С. н др. Получение красного фосфора непрерывным способом. ЛенНИИГипрохим, 1974, № 377/74 деп.
5. Загурская В. В., Мозгунов А. Г., Смирнова Н. А. Исследование кинетики полимеризации желтого фосфора. ЛенНИИГипрохим, 1974, № 330/74 деп.
6. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений. Под ред. Мойжес. Л., «Химия», 1973.
7. Никандров И. С., Загурская В. В., Ким П. П. Оптимизация работы реактора полимеризации желтого фосфора. Материалы I Всесоюзной конференции «Современные машины и аппараты химических производств». Т. 2. Чимкент, 1977, с. 154—157.

УДК 661.634

*Г. С. Одинцова, Б. Д. Гуллер, М. Е. Позин*

## О РОЛИ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМ-УПАРКИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ*

Выделение соединений фтора в газовую фазу при концентрировании растворов экстракционной фосфорной кислоты от 27—30 до 50—54% $P_2O_5$ является одним из наиболее распространенных методов извлечения и утилизации этого ценного компонента природного фосфатного сырья. Однако вакуум-упарку фосфорной кислоты, которая может быть получена при переработке бедных доломитизированных фосфоритов и характеризуется высоким относительным содержанием примесей соединений магния, считают невозможной [1—3], поскольку такие растворы уже при концентрации 38—43% $P_2O_5$ способны превращаться в вязкую малоподвижную массу [4, 9]. Показано, что причиной загустевания является образование в процессе упарки коллоидного раствора фторида магния в фосфорной кислоте, превращающегося при

* Авторы приносят благодарность Н. И. Охотниой, принимавшей участие в проведении эксперимента.

охлаждении в структурированный гель. Последнее наблюдали [5] при сравнительно высоких концентрациях магния (мас. отношение $MgO : P_2O_5 \sim 0,1$ и более).

В растворах экстракционной фосфорной кислоты, получаемых при переработке доломитизированных фосфоритов, наряду с соединениями магния, присутствуют примеси соединений и других металлов, которые, судя по имеющимся данным, также оказывают существенное влияние на парциальное давление паров фтористых соединений [6, 8], кристаллизацию твердых фаз [7] и физические свойства растворов [10]. Данных, позволяющих количественно оценить влияние всех указанных примесей на показатели вакуум-упарки, в литературе не имеется.

Нами изучено влияние примесей соединений алюминия, железа и магния на выделение фтора в газовую фазу при вакуум-упарке модельных растворов, а также определена вязкость фосфорной кислоты концентрации 51—54% $P_2O_5$. Для приготовления исходных растворов использовали термическую фосфорную (ч), серную (х. ч.), кремнефтористоводородную (ч) кислоты, окись (ч) и сульфат (х. ч.) магния, гидроокиси железа (ч) и алюминия (х. ч.). Концентрации примесей варьировали в диапазоне (мас. %): $MgO$ — 0,5—3,1, $R_2O_3$ — 0,5—2,7, $SO_4^{2-}$ — 0—7,6. Указанные пределы соответствуют возможному диапазону изменений состава экстракционной фосфорной кислоты, которая может быть получена, например, при переработке фосфоритов Каратау.

Методика проведения опытов следующая. Навеску исходного раствора, содержащего около 30% $P_2O_5$, упаривали при остаточном давлении $34,8 \cdot 10^3$—$21,3 \cdot 10^3$ Па в термостатированном стальном реакторе (внутренняя поверхность реактора защищена пленкой напыленного фторопласта) до концентрации 51—54% $P_2O_5$. Затем раствор выдерживали под вакуумом в течение 60 мин, добавляя воду для поддержания примерно постоянной концентрации.

Растворы упаренной кислоты анализировали на содержание $P_2O_5$, фтора и соответствующих примесей по известным методикам [11, 12], а также определяли их кинематическую вязкость при 25, 40, 60 и 80 °С. Кроме того, фиксировали поведение растворов (наличие или отсутствие загустевания) при их длительном (в течение 20—30 сут) хранении.

Усредненные данные по влиянию примесей полуторных окислов на процесс вакуум-упарки растворов фосфорной кислоты (табл. 1) показывают, что соединения железа даже

Таблица 1

**Влияние примесей соединений алюминия и железа на выделение фтора в газовую фазу при вакуум-упарке и вязкость образующихся растворов фосфорной кислоты**

| Содержание, мас. % | | | | | | | $K_F$, % | Кинематическая вязкость упаренной кислоты, мм²/с, при разных температурах, °С | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| в исходном растворе | | | | | в упаренной кислоте | | | | | | |
| $P_2O_5$ | F | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | $SO_4^{2-}$ | $P_2O_5$ | F | | 25 | 40 | 60 | 80 |
| 29,4 | 1,7 | 0 | 0 | 0 | 52,3 | 0,1 | 97 | 9,6 | 6,4 | 4,1 | 2,8 |
| 29,8 | 1,7 | 0 | 0 | 2,3 | 53,4 | 0,09 | 97 | 11,1 | 7,1 | 4,3 | 2,9 |
| 30,4 | 1,7 | 0,9 | 0 | 2,5 | 53,0 | 0,12 | 96 | 17,4 | 10,5 | 6,1 | 3,9 |
| 29,8 | 1,6 | 1,7 | 0 | 2,5 | 52,8 | 0,12 | 96 | 24 | 14,8 | 8,7 | 5,5 |
| 30,1 | 1,7 | 2,7 | 0 | 2,3 | 52,3 | 0,12 | 96 | 42,4 | 22,8 | 11,7 | 7,4 |
| 29,6 | 1,8 | 0 | 0,6 | 2,2 | 54,2 | 0,2 | 94 | 19,9 | 11,9 | 6,6 | 4,3 |
| 30,5 | 1,7 | 0 | 1,2 | 2,2 | 52,8 | 0,55 | 81 | 21,6 | 12,7 | 7,6 | 4,7 |
| 30,2 | 1,6 | 0 | 2,6 | 2,6 | 52,2 | 0,7 | 77 | 53,6 | 28,1 | 13,7 | 8,3 |
| 30,0 | 1,6 | 0,9 | 0,9 | 2,6 | 52,2 | 0,54 | 81 | 31,2 | 17,8 | 8,9 | 5 |

при значительных концентрациях (2,7% $Fe_2O_3$ в исходной и соответственно 4,6% в упаренной кислоте) не уменьшают степени выделения фтора ($K_F$) в газовую фазу — последняя составляет 96% (при упарке растворов, не содержащих примеси полуторных окислов, $K_F$ равна 97%). В отличие от этого соединения алюминия заметно повышают остаточное (после упарки) содержание фтора в кислоте и снижают его выделение в газовую фазу. Так, при наличии в исходной кислоте 1,2—2,6% $Al_2O_3$ степень выделения фтора при упарке уменьшается до 81—77%. Такая же величина $K_F$ получена при концентрировании раствора, содержащего одновременно 0,9% $Fe_2O_3$ и 0,9% $Al_2O_3$. Очевидно, указанное влияние соединений алюминия обусловлено образованием достаточно прочных ионов $AlF_2^+$ [7, 10], способствующих снижению парциального давления паров $SiF_4$ и HF над фосфорнокислотными растворами. Аналогичное предположение высказано в работе [13] на основе данных о выделении фтора при барботаже воздуха через нагретые до 100—130 °С растворы смесей фосфорной и кремнефтористоводородной кислот, нейтрализованных ионами $Ca^{+2}$, $Fe^{+3}$, $Al^{+3}$.

Примеси соединений железа и алюминия заметно увеличивают вязкость упаренной кислоты. Например, кинематиче-

ская вязкость растворов, охлажденных до 25 °С (см. табл. 1), возрастает в $\sim$3,8 (при 2,7% $Fe_2O_3$ в исходиой кислоте) и в $\sim$4,8 раза (при 2,6% $Al_2O_3$) по сравнению с вязкостью кислоты, ие содержащей ионов $Fe^{+3}$ и $Al^{+3}$. Отметим, что в упаренных растворах, содержащих $\sim$4,8% $Fe_2O_3$, при охлаждении до 18—25 °С имело место выделеиие игольчатых ($l$=60—120 мкм, $b$=2—3 мкм) кристаллов фосфатов железа. В отличие от этого в алюминийсодержащих растворах ($\sim$4,2% $Al_2O_3$) наблюдали образование очень мелких кристаллов лишь при длительном (более 2—3 сут) хранении. Однако загустеваиия кислоты при охлаждении и длительиой выдержке в обоих случаях не отмечено.

При изучении влияния примесей соединений магния для приготовления исходных растворов использовали сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (табл. 2, № 1—5) либо окись магния и серную кислоту (см. табл. 2, № 6—15). В последнем случае варьировали мольное отношение $MgO/SO_3$.

Как видно из представлениых в табл. 2 даиных, сравиительно иебольшие (до 1,7% в пересчете на MgO) добавки сульфата магния практически не сказываются на степени выделения фтора в газовую фазу. Величина $K_F$ заметио уменьшается (от 96—98 до 90%) лишь при содержании MgO, равном 3,1. Однако и в этом случае степень выделеиия фтора значительно больше, чем полученная раиее [5] в опытах по упарке фосфорнокислотных растворов кремнефторида магния с добавками окиси магиия.

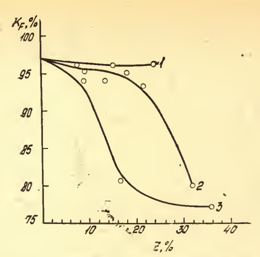
Таким образом, наличие в растворе ионов $SO_4^{2-}$ одновременно с катионами $Mg^{2+}$ уменьшает отрицательное воздействие последних на выделение фтористых соединений в газовую фазу. Это подтверждается, например, результатами опытов с растворами, содержащими 1,8% MgO и различиое количество $SO_4^{2-}$ (см. табл. 2, № 12—15). Как видно, в отсутствие сульфатов степень выделения фтора при упарке раствора составляет всего 81%, а введеиие серной кислоты повышает $K_F$ иа 11—14% (до 92—95%). Однако при высоких концентрациях примеси магния даже наличие сульфат-иона в упариваемых растворах не позволяет достигать достаточно полного выделения фтора (см. табл. 2, № 5, 11).

На рис. 1—2 сопоставлено влияние исследованных примесей на степень выделения фтора и реологические свойства концентрированной фосфорной кислоты, содержащей 4—5% $SO_4^{2-}$. Как видно из рис. 1, при одииаковой степени иейтрализации 1-го водородного иона фосфорной кислоты (вели-

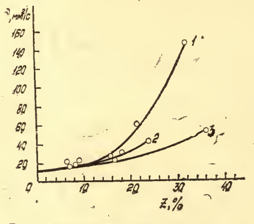
Таблица 2

**Совместное влияние ионов $Mg^{2+}$ и $SO_4^{2-}$ на выделение фтора в газовую фазу при вакуум-упарке и вязкость образующихся растворов фосфорной кислоты**

| № п/п | Вид вводимой добавки | Содержание, мас. %: в исходном растворе, $P_2O_5$ | в исходном растворе, F | в исходном растворе, MgO | в исходном растворе, $SO_4^{2-}$ | в упаренной кислоте, $P_2O_5$ | в упаренной кислоте, F | Мольное отношение $MgO/SO_3$ | $K_F$, % | Кинематическая вязкость упаренной кислоты, мм²/с, при разных температурах, °С: 25 | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 30,9 | 1,8 | 0,45 | 1,05 | 53,5 | 0,07 | 1 | 98 | 11,0 | 6,7 | 4,6 | 3,3 |
| 2 | | 31,4 | 1,9 | 0,9 | 2,1 | 52,3 | 0,08 | 1 | 98 | 15,3 | 9,5 | 5,6 | 3,6 |
| 3 | | 30,8 | 1,9 | 1,3 | 3,1 | 53,3 | 0,10 | 1 | 97 | 29,0 | 14,4 | 8,4 | 5,7 |
| 4 | | 31,3 | 1,9 | 1,7 | 4,0 | 54,1 | 0,14 | 1 | 96 | 51,0 | 28,0 | 13,5 | 7,9 |
| 5 | | 31,4 | 1,7 | 3,1 | 7,5 | 51,6 | 0,28 | 1 | 90 | 224 | 100 | 44,0 | 21,0 |
| 6 | MgO и $H_2SO_4$ | 31,4 | 1,9 | 0,6 | 3,5 | 51,8 | 0,1 | 0,4 | 97 | 14,5 | 8,7 | 4,8 | 3,1 |
| 7 | | 31,4 | 1,9 | 0,8 | 3,5 | 53,3 | 0,13 | 0,5 | 96 | 22,0 | 12,8 | 7,3 | 6,3 |
| 8 | | 31,6 | 1,9 | 1,2 | 3,5 | 51,0 | 0,19 | 0,8 | 94 | 19,8 | 11,7 | 6,5 | 4,1 |
| 9 | | 31,5 | 1,8 | 1,6 | 3,5 | 52,3 | 0,17 | 1,1 | 95 | 28,4 | 16,1 | 8,4 | 4,9 |
| 10 | | 30,0 | 1,9 | 1,8 | 3,5 | 53,6 | 0,2 | 1,2 | 93 | 59,6 | 30,9 | 15,0 | 8,6 |
| 11 | | 30,8 | 1,8 | 2,8 | 4,2 | 53,0 | 0,6 | 1,6 | 80 | 147 | 71,0 | 32,0 | 15,0 |
| 12 | MgO и $H_2SO_4$ | 30,7 | 1,7 | 1,8 | 6,2 | 51,0 | 0,16 | 0,7 | 94 | 41,0 | 22,5 | 10,0 | 5,7 |
| 13 | | 30,2 | 1,7 | 1,8 | 2,1 | 51,8 | 0,15 | 2,1 | 95 | 30,8 | 17,2 | 10,1 | 6,7 |
| 14 | | 30,1 | 1,7 | 1,8 | 1,0 | 54,0 | 0,25 | 4 | 92 | 28,9 | 16,4 | 9,1 | 4,8 |
| 15 | | 30,8 | 1,8 | 1,8 | 0 | 53,5 | 0,57 | — | 81 | 35,5 | 21,7 | 11,5 | 6,7 |




Рнс. 1. Влняине степенн нейтралнзацнн фосфорнокнслотиых растворов соединеннями железа (*1*), магння (*2*) н алюминия (*3*) на выделенне фтора ($K_p$, %) в газовую фазу прн вакуум-упарке




Рнс. 2. Завнснмость кнематической вязкости ($\nu$, мм²/с) упаренных растворов от степенн нейтралнзацнн фосфорной кислоты соединениями магния (*1*), железа (*2*), алюминия (*3*)

чина $z$, %, рассчитана без учета наличия серной кислоты в упариваемых растворах) примесь алюминия в наибольшей мере снижает степень выделения фтора в газовую фазу. Введение в исходную кислоту соединений железа, так же

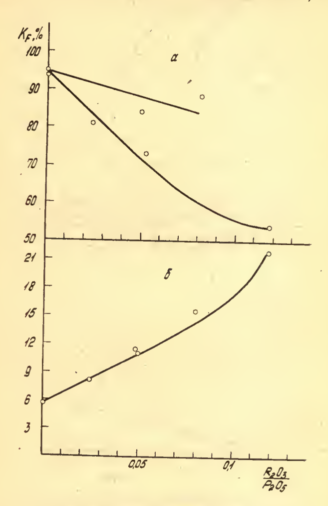



Рис. 3. Совместное влияние соединений магния и железа (*1*), магния и алюминия (*2*) на степень выделения фтора (*а*) при вакуум-упарке и вязкость (*б*) концентрированной фосфорной кислоты

как и небольших количеств соединений магния ($z \leqslant 10\%$), практически не сказывается на величине $K_F$. При дальнейшем повышении степени нейтрализации кислоты примесью магния (от 11 до 30%) $K_F$ резко снижается (от 95 до 80%). В отличие от этого соединения алюминия заметно уменьшают степень выделения фтора уже при сравнительно небольших степенях нейтрализации фосфорной кислоты.

Сопоставление влияния примесей на реологические свойства концентрированных растворов (см. рис. 2) показывает, что при степени нейтрализации до 16—18% все они примерно одинаково повышают кинематическую вязкость $\nu$, мм²/с (от 15 до 22 мм²/с).

При дальнейшем увеличении степени нейтрализации очень резко возрастает вязкость магнийсодержащих растворов, достигающая при $z=32\%$ более 150 мм²/с. Несомненно, в данном случае сказывается появление фторида магния. Это подтверждается тем, что при введении сульфата магния увеличение вязкости по мере повышения отношения $MgO:P_2O_5$ еще более значительно (см. табл. 2, № 1—5).

На рис. 3 и в табл. 3 представлены данные о совместном влиянии соединений магния и железа, магния и алюминия на вязкость концентрированной фосфорной кислоты и на выделение фтора при упаривании. Как видно, даже при сравнительно небольших концентрациях примеси магния

Таблица 3

**Совместное влияние примесей магния и полуторных окислов на выделение фтора в газовую фазу при вакуум-упарке и вязкость образующихся растворов фосфорной кислоты**

| Содержание, мас. % | | | | | | | | $K_F$, % | Кинематическая вязкость упаренной кислоты, мм²/с, при разных температурах | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| в исходном растворе | | | | | | в упаренной кислоте | | | | | | |
| $P_2O_5$ | F | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | $SO_4^{2-}$ | $P_2O_5$ | F | | 25 | 40 | 60 | 80 |
| 30,2 | 1,7 | 0 | 0 | 1,8 | 2,1 | 51,8 | 0,15 | 95 | 30,8 | 17,2 | 10,1 | 6,7 |
| 31,4 | 1,8 | 0 | 1,8 | 1,9 | 2,1 | 52,8 | 0,45 | 84 | 121 | 62 | 30 | 17 |
| 29,7 | 1,7 | 0 | 2,7 | 1,9 | 2,3 | 53,1 | 0,35 | 89 | 253 | 123 | 50 | 26 |
| 30,2 | 1,8 | 0,55 | 0 | 1,8 | 2,2 | 52,8 | 0,6 | 81 | 69 | 34 | 16,8 | 9,1 |
| 30,0 | 1,6 | 1,1 | 0 | 1,8 | 2,5 | 53,6 | 0,77 | 73 | 124 | 59 | 27 | 14,9 |
| 30,7 | 1,6 | 2,4 | 0 | 1,8 | 2,8 | 52,4 | 1,27 | 54 | 467 | 216 | 107 | 63,4 |

(массовое отношение $MgO:P_2O_5 \approx 0{,}06$) увеличение содержания ионов алюминия резко уменьшает выделение фтора — $K_F$ при 2,4% $Al_2O_3$ ($Al_2O_3:P_2O_5 \approx 0{,}08$) снижается до 54%. В отличие от этого совместное присутствие соединений железа и магния в упариваемой кислоте приводит к сравнительно небольшому снижению степени выделения фтора в газовую фазу. Так, при отношениях $MgO:P_2O_5 \approx 0{,}06$ и $Fe_2O_3:P_2O_5 \approx 0{,}09\%$ $K_F = 89\%$, т. е. уменьшение выделения фтора в газовую фазу происходит только за счет наличия в кислоте примеси магния.

Кинематическая вязкость упаренных растворов, содержащих 3,1—3,2% MgO, увеличивается по мере повышения концентрации как $Fe_2O_3$, так и $Al_2O_3$ примерно в равной степени. При отношении $R_2O_3:P_2O_5$, равном 0,11, вязкость кислоты при 25 °С достигает $\sim$467 мм²/с, что в $\sim$15 раз больше вязкости растворов, не содержащих этих примесей.

### Литература


1. Шпунт С. Я. — В кн.: Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. М., Изд-во «Наука», 1966, с. 49—81.
2. Борисов В. М., Серебряная Р. М., Дохолова А. Н., Севастьянова Р. К., Капчиц Б. М. — «Химическая промышленность», 1975, № 7.
3. Милованова С. К., Серебряная Р. М., Богданов Э. А. — «Химическая промышленность», 1961, № 5, с. 307.
4. Шпунт С. Я., Архипова Л. Н., Леиева З. Л., Гусева З. И. — «Химическая промышленность», 1965, № 9, с. 674.
5. Позин М. Е., Варшавский В. Л., Одинцова Г. С., Вашкевич Н. Г. — В кн.: Технология минеральных удобрений. ЛТИ им. Ленсовета, 1977, с. 3—10.
6. Шишкин Г. И., Богачев Г. И. — В кн.: Химия и технология соединений фтора. Тр. УНИХИМа, вып. 17. «Химия», 1968, с. 104.
7. Шапкин М. А., Зинюк Р. Ю., Позин М. Е., Носова С. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Новые пути получения. Вып. 4. Л., 1973, с. 118—124.
8. Позин М. Е., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д., Шапкин М. А., Саркиц Л. А., Копылов В. А., Худолей И. П. — ЖПХ, 1976, 12, с. 2593—2605.
9. Борисов В. М., Ажикина Ю. В., Шпунт С. Я. — В кн.: Минеральные удобрения и серная кислота. Тр. НИУИФ, вып. 226, 1975, с. 207.
10. Кульба Ф. Я., Николаева С. А., Гаврюченков Ф. Г., Решетникова З. В. — ЖПХ, 1975, 11, с. 2547—2549.
11. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1963, 249 с.
12. Методы анализа при контроле производства фосфора и фосфорной кислоты. Л., 1968.

13. Позин М. Е., Копылев Б. А., Арановский М. А., Дмитревский Б. А., Шеремета Р. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. ЛТИ им. Ленсовета, 1976, с. 18—23.

УДК 66.061.1.546.33.546.185—325

*П. П. Власов, Б. Д. Гуллер, Р. Ю. Зинюк*

## РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ 27—48% $P_2O_5$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 90—110 °С

В настоящее время фосфорную кислоту получают при повышенных концентрациях и температурах. При этом экономичнее осуществлять осаждение кремнефторидов щелочных металлов из горячей фосфорной кислоты, что позволит упростить процесс, уменьшить тепловые потери, расход соединений щелочных металлов и получать кремнефториды высокого качества.

Для выбора оптимальных условий обесфторивания фосфорной кислоты необходимо знать растворимость кремнефторидов щелочных металлов в фосфорнокислотных растворах.

Растворимость кремнефторида натрия в диапазоне концентраций 0—5% $P_2O_5$ при температурах 0—80 °С увеличивается незначительно, а при дальнейшем росте содержания $P_2O_5$ в растворе уменьшается [1—3].

Соли NaCl, $Na_2SO_4$, $Na_2CO_3$, $NaH_2PO_4$, введенные в фосфорно-кислотный раствор концентраций 10—35% $P_2O_5$ при 25—80 °С, высаливают кремнефторид натрия [2, 4—7].

В присутствии иона алюминия (0,1—0,8% $Al_2O_3$) в фосфорной кислоте концентрации 10—25% $P_2O_5$ при 40 и 80 °С растворимость кремнефторида натрия увеличивается за счет образования комплексного иона более растворимого криолита и наблюдается уменьшение высаливающего эффекта введенного NaCl [2].

При нейтрализации фосфорной кислоты содой при 60—75 °С растворимость кремнефторида натрия резко уменьшается, достигая минимума при pH, равном 2,7—3,6 (в присутствии полуторных окислов область минимальной растворимости смещается в сторону больших значений pH). Дальнейшее увеличение pH приводит к гидролитическому разложению кремнефторида натрия на $F^-$ и $SiO_2$ [8].

Нами изучалась растворимость кремнефторида натрия в фосфорнокислотных растворах концентраций 27—48% $P_2O_5$ при температурах 90—110 °С, содержащих ионы кальция, натрия, алюминия и серную кислоту.

Растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте изучалась изотермическим способом [9]. Насыщение фосфорнокислотного раствора (х. ч.) кремнефторидом натрия (ч. д. а) осуществляли во фторопластовом реакторе с мешалкой в течение 3,5—4 ч, что оказалось достаточным для достижения равновесия. Температуру в реакторе поддерживали с абсолютной погрешностью ±0,5 °С.

В фосфорную кислоту вводили примеси в виде карбоната натрия (ч. д. а), гидроокиси алюминия (х. ч.), карбоната кальция (ч. д. а.), серной кислоты (х. ч.).

Жидкую фазу анализировали на $P_2O_5$ весовым методом [10], фтор-спиртовым способом и титрованием со смешанным индикатором с предварительной отгонкой [11] и натрий-методом пламенной фотометрии [12].

Все полученные данные по растворимости кремнефторида натрия в фосфорной кислоте сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентраций 27—47% $P_2O_5$, содержащей катион кальция и серную кислоту, при температурах 90—105 °С**

| Содержание в равновесном растворе, % | | | Температура $H_3PO_4$, °С | Растворимость кремнефторида натрия, % |
|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | CaO | $SO_4^{2-}$ | | |
| 27,9 | — | — | 92 | 1,03 |
| 28,1 | 1,1 | — | 92 | 1,30 |
| 27,5 | — | 1,1 | 92 | 1,25 |
| 28,8 | — | — | 105 | 1,22 |
| 28,3 | 1,1 | — | 105 | 1,44 |
| 27,9 | — | 1,2 | 105 | 1,39 |
| 37,4 | — | — | 100 | 0,66 |
| 38,5 | 1,0 | — | 100 | 0,63 |
| 37,2 | — | 1,0 | 100 | 0,66 |
| 47,1 | — | — | 105 | 0,45 |
| 47,1 | — | 1,2 | 105 | 0,40 |
| 47,2 | 1,0 | — | 105 | 0,41 |

Таблица 2

**Растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентраций 27—48% $P_2O_5$, содержащей ионы натрия и алюминия, при температурах 90—110 °C**

| Содержание в равновесном растворе | | | | Температура $H_3PO_4$, °C | Растворимость кремнефторида натрия, % |
|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | $Al_2O_3$ | $Na^+_{общ.}$ / $Na^+_{изб.}$ * | $F^-$ | | |
| 27,9 | — | 0,27 | 0,66 | 92 | 1,03 |
| 28,1 | 0,9 | 0,36 | 0,89 | 92 | 1,47 |
| 27,5 | — | 0,37/0,19 | 0,45 | 92 | 0,74 |
| 27,8 | — | 0,63/0,54 | 0,23 | 92 | 0,38 |
| 28,8 | — | 0,30 | 0,74 | 105 | 1,22 |
| 28,0 | 0,9 | 0,45 | 1,10 | 105 | 1,83 |
| 27,5 | — | 0,43/0,20 | 0,57 | 105 | 0,94 |
| 27,8 | — | 0,67/0,54 | 0,32 | 105 | 0,53 |
| 37,4 | — | 0,16 | 0,40 | 100 | 0,66 |
| 37,2 | 0,9 | 0,22 | 0,53 | 100 | 0,87 |
| 37,3 | — | 0,24/0,15 | 0,22 | 100 | 0,36 |
| 36,6 | — | 0,50/0,45 | 0,12 | 100 | 0,20 |
| 47,0 | — | 0,09 | 0,21 | 90 | 0,35 |
| 47,1 | 1,0 | 0,12 | 0,29 | 90 | 0,48 |
| 47,0 | — | 0,49/0,47 | 0,05 | 90 | 0,08 |
| 47,1 | — | 0,11 | 0,27 | 105 | 0,45 |
| 46,6 | 1,1 | 0,15 | 0,37 | 105 | 0,61 |
| 47,0 | — | 0,20/0,16 | 0,10 | 105 | 0,16 |
| 46,5 | — | 0,51/0,48 | 0,08 | 105 | 0,13 |
| 46,5 | — | 0,12 | 0,30 | 110 | 0,50 |
| 46,8 | 0,9 | 0,17 | 0,45 | 110 | 0,74 |
| 48,7 | 1,0 | 0,32/0,20 | 0,30 | 105 | 0,50 |
| 48,3 | 1,0 | 0,30/0,20 | 0,26 | 95 | 0,43 |

* $Na^+_{общ}$ — концентрация иона натрия в равновесном фосфорнокислотном растворе, %;

$Na^+_{изб}$ — концентрация иона натрия в исходной фосфорной кислоте до введения кремнефторида натрия, %.

При повышении температуры от 90 до 105 °C в фосфорной кислоте концентрации 28% $P_2O_5$, от 90 до 100 °C концентрации 37% $P_2O_5$, от 92 до 105 °C концентрации 47% $P_2O_5$ содержание кремнефторида натрия в растворе возрастало в 1,2; 1,14; 1,24 раза соответственно. При температуре 110 °C и содержании 46,5% $P_2O_5$ растворимость кремнефторида натрия составляла 0,5%.

Считают [13], что растворимость труднорастворимых солей в фосфорной кислоте связана с активностью водородных ионов и воды.

При повышении температуры коэффициент активности воды, рассчитанный по давлению пара над растворами фосфорной кислоты, почти не меняется [14]. Следовательно, увеличение растворимости кремнефторида натрия в фосфорнокислотном растворе с повышением температуры в основном зависит от активности водородных ионов, которая уменьшается [13].

Если рассматривать химические процессы, протекающие в растворе при растворении кремнефторида натрия, то их можно приблизительно представить в виде следующих уравнений:

$$Na_2SiF_6+2H_3PO_4=2NaH_2PO_4+H_2SiF_6; \quad (1)$$

$$H_2SiF_6=2H^++SiF_6^{2-}; \quad (2)$$

$$H_2SiF_6=HF+HSiF_5 \quad (3)$$

в концентрированных растворах, содержащих более 39% $P_2O_5$ [15—16]:

$$Na_2SiF_6+2H_6P_2O_8=2NaH_5P_2O_8+H_2SiF_6. \quad (4)$$

Уменьшение активности водородных ионов должно приводить к смещению равновесий в уравнениях (2), (3) и (1), (4). С другой стороны, с понижением активности водородных ионов из констант равновесия фосфорной кислоты активность $H_2PO_4^-$ и $H_5P_2O_8^-$ возрастает, что сдвигает равновесие в уравнениях (1) и (4) вправо.

Добавка в фосфорную кислоту 1% CaO или $SO_4^{2-}$ влияет на растворимость кремнефторида натрия только в растворах, содержащих 27% $P_2O_5$. Так, при температурах 92 и 105 °С в присутствии 1% CaO растворимость кремнефторида натрия увеличивается соответственно в 1,2 и 1,15 раза При введении серной кислоты 1,1% $SO_4^{2-}$ при температурах 92 и 105 °С содержание кремнефторида натрия в фосфорнокислотном растворе повышается на 0,1%.

Повышение растворимости кремнефторида натрия при добавлении иона кальция в фосфорную кислоту концентрации 27% $P_2O_5$ можно объяснить увеличением коэффициента активности воды [17], видимо, за счет образования комплексного иона $(CaH_2PO_4)^+$ по уравнению

$$CaO+2H_3PO_4=(CaH_2PO_4)^++H_2PO_4^-+H_2O. \quad (5)$$

В концентрированных растворах, содержащих более 39% $P_2O_5$, превалирует димер фосфорной кислоты, значительно

возрастает активность водородных ионов, а воды уменьшается [13]. Поэтому образование комплексного иона $(CaH_2PO_4)^+$ затруднено и растворимость кремнефторида натрия при введении CaO в концентрированные фосфорнокислотные растворы почти не изменяется.

При добавлении серной кислоты в фосфорную кислоту концентрации 27% $P_2O_5$ растворимость кремнефторида натрия увеличивается благодаря взаимодействию по уравнению

$$Na_2SiF_6+H_2SO_4=2NaHSO_4+H_2SiF_6. \qquad (6)$$

С увеличением концентрации фосфорнокислотного раствора снижается степень диссоциации серной кислоты и продуктов ее взаимодействия, что приводит к смещению равновесия в уравнении (6) влево.

Во всем изученном диапазоне концентраций фосфорной кислоты и температур в присутствии иона алюминия растворимость кремнефторида натрия увеличивалась. При этом прирост растворимости кремнефторида натрия был больше в области высоких температур (исключением является фосфорная кислота концентрации 47% $P_2O_5$).

В фосфорнокислотном растворе, содержащем 28% $P_2O_5$, при добавлении 0,9% $Al_2O_3$ и температурах 92 и 105 °C растворимость кремнефторида натрия увеличивается в 1,35 и 1,48 раза соответственно.

При температурах 90 и 100 °C и концентрации 37% $P_2O_5$, 0,9% $Al_2O_3$ в раствор переходило соответственно на 0,15 и 0,21% кремнефторида натрия больше, чем в фосфорную кислоту, не содержащую ион алюминия.

В концентрированных фосфорнокислотных растворах (47% $P_2O_5$), содержащих примерно такое же количество $Al_2O_3$, при температурах 90, 105, 110 °C растворимость кремнефторида натрия увеличивалась в 1,38; 1,37; 1,67 раза соответственно.

Увеличение растворимости кремнефторида натрия при добавлении в фосфорную кислоту иона алюминия, видимо, можно объяснить смещением равновесия в уравнениях (3) и (1), (4) вправо благодаря образованию фторалюминиевых комплексных ионов [18—19].

Ион натрия, введенный в фосфорную кислоту, высаливает кремнефторид натрия.

При добавлении 0,2% иона натрия в фосфорнокислотный раствор концентрации 28% $P_2O_5$ при температурах 92 и

105 °С содержание кремнефторида натрия в растворе уменьшается в 1,47 и 1,38 раза, а при введении 0,54% иона натрия в 2,77 и 2,46 раза соответственно.

В фосфорной кислоте концентрации 37% $P_2O_5$, содержащей 0,45—0,49% иона натрия, растворяется 0,13%, а в фосфорной кислоте концентрации 47% $P_2O_5$ — 0,08% кремнефторида натрия.

При добавлении 0,15% иона натрия в раствор, содержащий 37% $P_2O_5$, при 100 °С растворимость кремнефторида натрия снижается в 1,8 раза, а при 105 °С и концентрации 47% $P_2O_5$ — в 2,7 раза. Дальнейшее увеличение содержания иона натрия в фосфорнокислотном растворе от 0,2 до 0,51% количество растворенного натрия уменьшается до 0,2% (36,6 $P_2O_5$, 100 °С) и 0,13% (46,5% $P_2O_5$, 105 °С).

При совместном присутствии 1% $Al_2O_3$ и 0,2% иона натрия в фосфорной кислоте концентрации 48% $P_2O_5$ растворимость кремнефторида натрия составляла при температуре 95 °С — 0,43%, а при 105 °С — 0,5%.

Таким образом, растворимость кремнефторида натрия увеличивается с повышением температуры и с введением иона алюминия. В присутствии катиона кальция и серной кислоты растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентрации 28% $P_2O_5$ увеличивается, а в растворах, содержащих более 39% $P_2O_5$, почти не изменяется. Ион натрия высаливает кремнефторид натрия из фосфорнокислотного раствора. В фосфорной кислоте, содержащей катион алюминия, снижается высаливающее действие иона натрия на кремнефторид натрия.

### Литература


1. Morris D. D., Sutherland B. P., Wright C. H. — «Can. Chem. Metall», 1937, vol. 21, p. 271.
2. Чепелевецкий М. и Больц Ц. — ЖПХ, 1937, т. 10, с. 1183.
3. Сейтмагзимов А. С., Миркина Л. И., Джура Н. — В кн.: Химия и химическая технология. Сб. статей аспирантов и соискателей. Министерство высшего и среднего спец. образования Каз. ССР, 1968, вып. 7—8, с. 256.
4. Зайцев В. А., Гафарова А. Ф., Громов Б. В., Спицин Е. Д., Новиков А. А., Архипова Л. Н., Репенкова Т. Г. — «Химическая промышленность», 1974, № 7, с. 523.
5. Гафарова А. Ф., Зайцев В. А., Шонин И. Н. — В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 73, с. 18.
6. Больц Ц. — В кн.: Тр. НИУИФ, 1940, вып. 147, с. 23.
7. Зинюк Р. Ю., Шапкин М. А., Позин М. Е. — Краткие сообщения НТК ЛТИ им. Ленсовета (подсекция ТНВ). Л., 1972, с. 93.

8. Знњук Р. Ю., Саркиц Л. А., Копылев Б. А., Позин М. Е., Малышева Е. А. — В кн.: Новые исследовання по технологии минеральных удобрений. Л., «Химия», 1970, с. 184.
9. Бергман А. Г., Лужная Н. П. Физико-химические основы изучення и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. М., Изд-во АН СССР, 1951.
10. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., «Химия», 1975.
11. Методы анализа и контроля производства серной кислоты н суперфосфата. М., 1955.
12. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрин пламенн. М., Госхимиздат, 1959.
13. Знњук Р. Ю., Гуллер Б. Д., Копылев Б. А., Позин М. Е. — В кн.: Исследования в области неорганнческой технологии. Л., «Наука», 1972, с. 52.
14. Каблуков И. А., Загвоздкин К. И. — В кн.: Тр. НИУ, 1933, вып. 110, с. 4.
15. Elmore K. L., Hatfield J. D. — «J. Phys. Ch.», 1965, vol. 69, N 10, p. 3520.
16. Bastiansen O., Finbach Chri, Gidskr Kjemi. — «Bergvog Met», 1944, vol. 4, p. 40.
17. Белопольскнй А. П., Серебренникова М. Т., Билевич А. В. — ЖПХ, 1940, т. 13, вып. 1, с. 3.
18. Позин М. Е., Копылев Б. А., Зинюк Р. Ю. — «Изв. вузов. Хнмия и хим. технол.», 1963, т. 6, № 1, с. 98.
19. Зинюк Р. Ю. Автореф. канд. дис. ЛТИ им. Ленсовета, 1963.

УДК 631.893

*Т. Н. Баранова, Н. Т. Сёмкин, П. П. Ким,*
*Е. Н. Корнишина, И. С. Никандров*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ФОСФАТОВ АММОНИЯ, ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА КАЛИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Для анализа и разработки новых схем производства фосфорно-калийных удобрений необходимы данные совместной растворимости фосфатов аммония, хлористого и сернокислотного калия в фосфорной кислоте различных концентраций. Сведения по равновесию в таких системах отсутствуют.

Изучена растворимость в системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ при температурах 20 и 80 °С и растворимость в системе $K_2SO_4—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 80 °С. Опыты проводили в трехгорловых термостатированных колбах. Рав-

новесие считали установившимся, если две пробы жидкой фазы, взятые с промежутком 1 ч, имели один и тот же состав.

Для изучения растворимости систем приготавливали растворы фосфорной кислоты, насыщенные хлоридом или сульфатом калия, которые в дальнейшем путем периодического внесения навесок (0,1 г) насыщали моноаммонийфосфатом. В работе использовали соли и кислоту квалификации «х. ч.». Полным насыщением раствора моноаммонийфосфатом считали появление неисчезающей опалесценции. По окончании насыщения и выдержки (2—3 ч) твердые и жидкие фазы разделяли и анализировали на содержание пятиокиси фосфора, окиси калия, аммиака, хлора или сульфат-иона. Причем твердый осадок предварительно промывали этиловым спиртом и высушивали при температуре опыта. Химический состав твердой фазы устанавливали на основе совокупности химического, кристаллооптического анализа и данных инфракрасной спектроскопии (ИКС-14 А).

Результаты исследований представлены в табл. 1—3.

Таблица 1

**Система $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 20 °C**

| Состав жидкой фазы, вес. % | | | Состав твердой фазы, вес. % | | | | Твердые фазы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | Cl | |
| 16,23 | 10,22 | 2,20 | 49,60 | 33,60 | 1,35 | отс. | $KH_2PO_4$ |
| 15,94 | 7,40 | 2,30 | 57,86 | 14,50 | 8,40 | " | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 17,26 | 4,59 | 3,14 | 58,05 | 12,00 | 9,44 | " | тв. раствор |
| 18,61 | 2,06 | 3,64 | 59,30 | 7,3 | 11,82 | " | |
| 17,17 | 1,95 | 3,51 | 52,45 | 1,72 | 14,05 | " | |
| 31,44 | 8,00 | 2,04 | 54,94 | 17,63 | 6,54 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 26,76 | 7,46 | 2,45 | 55,80 | 18,96 | 6,88 | " | тв. раствор |
| 29,83 | 6,32 | 2,50 | 59,67 | 6,03 | 11,40 | " | — |
| 31,26 | 4,61 | 3,64 | 60,83 | 5,98 | 12,30 | " | — |
| 30,50 | 1,77 | 4,15 | 58,90 | 1,16 | 14,40 | " | — |
| 53,80 | 6,80 | 2,04 | 51,45 | 29,23 | 2,04 | отс. | $KH_2PO_4$ |
| 51,78 | 5,51 | 2,62 | 50,60 | 23,50 | 5,66 | " | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 51,10 | 4,71 | 3,03 | 47,75 | 14,50 | 8,15 | " | — |
| 50,98 | 3,10 | 3,70 | 58,34 | 13,56 | 8,87 | " | — |
| 52,85 | 1,70 | 4,98 | 59,65 | 0,62 | 14,48 | " | $NH_4H_2PO_4$ |

**Система $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 80 °C**

| Состав жидкой фазы, вес. % | | | Состав твердой фазы, вес. % | | | | Твердые фазы |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | Cl | |
| 26,82 | 12,68 | 0,78 | 0,72 | 61,12 | 0,36 | 44,30 | KCl |
| 28,72 | 12,42 | 1,50 | 0,21 | 60,31 | 1,88 | 43,76 | — |
| 29,93 | 11,15 | 2,64 | 2,67 | 58,35 | 1,61 | 43,72 | — |
| 26,90 | 9,15 | 5,04 | 54,05 | 18,05 | 7,18 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 26,09 | 8,49 | 5,59 | 55,77 | 14,33 | 8,86 | " | — |
| 30,29 | 5,53 | 5,90 | 55,83 | 4,21 | 13,20 | " | — |
| 29,70 | 4,18 | 6,31 | 57,35 | 5,91 | 12,45 | " | — |
| 29,76 | 2,83 | 6,28 | 60,87 | 4,37 | 13,42 | " | — |
| 35,60 | 11,08 | 0,84 | 1,04 | 61,13 | 0,46 | 45,84 | KCl |
| 34,21 | 10,39 | 4,56 | 5,64 | 50,26 | 4,68 | 43,47 | — |
| 34,08 | 8,98 | 4,80 | 57,02 | 13,87 | 7,98 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 35,00 | 7,75 | 3,62 | 56,54 | 10,79 | 9,75 | " | — |
| 34,62 | 5,83 | 6,07 | 60,27 | 7,35 | 11,73 | " | — |
| 36,42 | 3,15 | 6,61 | 61,85 | 3,29 | 13,54 | " | — |
| 32,40 | 1,92 | 6,68 | 58,20 | 1,77 | 14,00 | " | $NH_4H_2PO_4$ |
| 35,75 | 0,74 | 7,10 | 58,20 | 1,32 | 14,20 | " | — |
| 34,65 | 0,35 | 7,22 | 58,20 | 0,48 | 14,65 | " | — |
| 39,45 | 9,53 | 0,87 | 1,19 | 60,93 | 0,37 | 43,94 | KCl |
| 37,11 | 9,50 | 1,47 | 1,89 | 60,85 | 0,39 | 43,66 | — |
| 42,10 | 9,17 | 1,54 | 2,04 | 60,60 | 0,55 | 44,55 | — |
| 42,60 | 8,80 | 2,68 | 3,54 | 54,97 | 2,70 | 42,65 | — |
| 42,15 | 7,64 | 4,36 | 6,88 | 51,13 | 3,67 | 41,62 | — |
| 40,10 | 5,00 | 5,10 | 60,44 | 6,07 | 14,21 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 39,80 | 4,30 | 6,18 | 59,14 | 6,17 | 12,84 | " | — |
| 38,31 | 1,50 | 6,58 | 60,37 | 1,60 | 14,36 | " | $NH_4H_2PO_4$ |
| 42,65 | 0,80 | 7,22 | 76,80 | 0,75 | 14,71 | " | — |
| 41,45 | 0,23 | 7,02 | 62,25 | 0,14 | 14,80 | " | — |
| 44,16 | 9,28 | 0,65 | 1,84 | 61,28 | 0,16 | 44,65 | KCl |
| 44,90 | 8,30 | 2,80 | 4,66 | 53,55 | 3,44 | 41,10 | — |
| 44,33 | 7,71 | 5,05 | 6,06 | 44,20 | 9,07 | 43,99 | — |
| 44,78 | 7,68 | 4,60 | 5,18 | 48,06 | 5,55 | 44,90 | — |
| 43,78 | 4,32 | 6,07 | 61,75 | 5,10 | 13,10 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 44,01 | 0,74 | 7,22 | 61,50 | 0,75 | 14,71 | " | $NH_4H_2PO_4$ |
| 45,67 | 0,67 | 7,32 | 61,43 | 0,42 | 14,62 | " | — |
| 45,79 | 0,46 | 7,70 | 61,15 | 0,29 | 14,90 | " | — |

Таблица 3

**Растворимость в системе $K_2SO_4—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ при 80 °С**

| Состав жидкой фазы, вес. % | | | Состав твердой фазы, вес. % | | | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | $SO_4^-$ | |
| 30,36 | 12,54 | 1,41 | 24,70 | 35,54 | 1,95 | 36,19 | $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ |
| 32,38 | 11,02 | 2,63 | 29,70 | 31,65 | 1,54 | 33,42 | — |
| 29,40 | 10,60 | 3,55 | 30,30 | 37,80 | 1,34 | 35,60 | — |
| 28,60 | 10,20 | 5,20 | 29,98 | 32,40 | 0,98 | 31,80 | — |
| 28,15 | 6,30 | 6,00 | 60,37 | 6,83 | 11,38 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 29,80 | 7,29 | 5,70 | 55,50 | 6,16 | 11,60 | 1,17 | тв. раствор |
| 32,17 | 5,14 | 6,41 | 57,58 | 6,53 | 11,33 | отс. | — |
| 30,76 | 2,32 | 6,61 | 59,42 | 2,56 | 11,36 | » | — |
| 40,00 | 9,03 | 0,30 | 22,20 | 27,00 | 3,32 | отс. | $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ |
| 38,90 | 8,63 | 0,65 | 28,00 | 32,00 | 0,38 | 32,50 | — |
| 39,00 | 7,36 | 2,49 | 28,15 | 29,50 | 2,29 | 33,80 | — |
| 40,61 | 6,51 | 4,33 | 28,00 | 28,25 | 3,95 | 32,60 | — |
| 40,40 | 5,28 | 4,82 | 60,00 | 3,15 | 13,00 | отс. | $(K, NH_4)H_2PO_4$ |
| 39,56 | 3,53 | 5,70 | 60,80 | 2,92 | 13,35 | » | $NH_4H_2PO_4$ |
| 40,80 | 0,47 | 7,86 | 63,80 | 0,185 | 13,83 | » | — |

Время установления равновесия в системе при 20 °С составляет 4—6 ч.

Как видно, в изученной системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ в равновесии с жидкой фазой при температуре 20 °С находятся I — $NH_4H_2PO_4$, II — твердые растворы $(K, NH_4)H_2PO_4$ и $KH_2PO_4$. Область осаждения KCl при температуре 20 °С экспериментально не установлена.

Увеличение концентрации $P_2O_5$ в жидкой фазе способствует высаливанию фосфата калия при одновременном повышении растворимости однозамещенного фосфата аммония.

При температуре 80 °С в четверной системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ появляется поле осаждения KCl.

С ростом температуры расширяется поле осаждения $NH_4H_2PO_4$.

Время установления равновесия в системе при 80 °С составляет 3—4 ч.

Судя по результатам исследования, образование комплексных солей в четверной системе при различных температурах зависит от концентрации пятиокиси фосфора, с увеличением концентрации $P_2O_5$ скорость кристаллизации твердых фаз повышается.

Растворимость хлористого калия имеет обратную зависимость от концентрации пятиокиси фосфора и прямо пропорциональна температуре.

Так, например, при 20 °C и концентрации пятиокиси фосфора, равной 40%, растворимость составляет 1,7—2%, а при 80 °C — 7,6—8%.

Как показали исследования, четверная система $K_2SO_4$—$NH_4H_2PO_4$—$H_3PO_4$—$H_2O$ при 80 °C и при установившемся равновесии может образовывать в твердой фазе соли следующего состава: I — $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$ и твердые растворы $(K, NH_4)H_2PO_4$.

Исследования по растворимости сульфата калия показали, что и без того ее небольшое значение уменьшается с увеличением содержания в растворе пятиокиси фосфора. Так, например, при содержании пятиокиси фосфора 30% растворимость сульфата калия составляет 8,5% ($K_2O$), а при 40% пятиокиси фосфора — 7,5% ($K_2O$).

Аналогичная зависимость растворимости сульфата калия наблюдается и в зависимости от содержания в растворе аммиака. Так, например, при 4% аммиака величина растворимости сульфата калия ($K_2O$) составляет около 2%, а при 3,5% аммиака — около 4%.

В отличие от хлорида калия сульфат калия образует в твердой фазе сульфаты, которые входят в состав комплексной соли $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$.

Выполненные исследования позволяют установить условия выделения фосфата калия или твердых растворов его с фосфатом аммония, содержащих 75—85% питательных компонентов, и наметить пути получения бесхлорных удобрений при одновременном выпуске нитроаммофоски.

УДК 628.34

*А. В. Смородинов, Я. К. Балабанович, Л. А. Кудрявцев*

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ ЭФК И АММОФОСА ОТ ИОНОВ ФТОРА И МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Рассматриваемые вопросы связаны с очисткой сточных вод от фтор-ионов и механических примесей.

Существующие в настоящее время методы глубокой очистки фторсодержащих сточных вод можно объединить в две основные группы.

1. Методы ионного обмена на селективных в отношении $F^-$ ионитах типа ЭДЭ-10П и КУ-2, активированная окись алюминия, магниевые сорбенты, гидроксилапатит и активированный уголь.

2. Сорбционные методы очистки с применением неорганических сорбентов — свежеприготовленные осадки гидроокиси алюминия, фосфаты кальция, сернокислый алюминий и другие [1, 2, 3].

Методы ионного обмена являются более эффективными при обесфторивании вод, не нуждающихся в других видах очистки. Сорбционные методы целесообразно применять, если одновременно с обесфториванием требуется очистка воды от механических и коллоидных примесей.

Сорбция фтор-иона обычно осуществляется в малоэффективных аппаратах (отстойниках, осветлителях со взвешенным слоем гидроокиси алюминия) с последующим отделением сорбента методом гравитационного отстаивания [4]. Причем, как правило, содержание взвешенных примесей после отстаивания превышает ПДК и требуется дополнительная очистка на механическом фильтре.

В настоящей работе с целью интенсификации процесса исследована возможность одновременной глубокой очистки сточных вод от ионов фтора и механических примесей в намывном фильтре со взвешенным слоем гидроокиси алюминия. Исследования проводились на сточных водах (модельных и натуральных) отделений экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса, которые после нейтрализации известковым молоком и осветления содержали ионы фтора и взвешенные примеси в количествах 20 и 40 мг/л соответственно. Сточные воды производства аммофоса загрязнены также аммиаком, концентрация которого составляет 1200—2500 мг/л.

Для определения расхода реагентов были проведены исследования в статических условиях.

Методика эксперимента заключалась в следующем. В исследуемый раствор вводили различное количество сульфата алюминия и щелочь для создания pH в пределах 5÷8. После выдержки в течение 5÷10 мин осадок отфильтровывали, а в фильтрате определяли концентрацию фтор-иона потенциометрическим методом. Предварительно было установлено, что равновесие в системе достигается в течение 1÷2 мин.

Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 в виде зависимостей концентрации фтора в очищенной воде от величины pH и расхода сульфата алюминия. Как следует из рис. 1, 2, при pH 7÷7,5 ПДК (1÷1,5 мг/л) по фтор-иону достигается при расходе сульфата алюминия 0,4 г/л для производства ЭФК и 0,6 г/л для аммофосного. Эти расходы сульфата алюминия были выбраны при исследовании процесса очистки вышеуказанных сточных вод в динамических условиях.

Установка, на которой проводили исследования в динамических условиях, состояла из фильтра с поверхностью 0,05 м², бака суспензии вспомогательного фильтровального вещества, снабженного мешалкой и насоса. В качестве фильтровальной перегородки применялась капроновая ткань с прозором ячеек 10 мкм. Перед началом опыта на фильтровальную перегородку намывалось вспомогательное вещество — фильтроперлит, расход которого составлял 350 г на 1 м² поверхности фильтра. Концентрация фтор-иона и механических примесей в исходной воде и скорость фильтрования (0,5÷2 м/ч) в ходе опыта содержались постоянными. Давление регистрировали манометром. В опытах использовали фильтроперлит Мытищинского завода со следующими характеристиками:

| Удельный вес, кг/м³ | Насыпной вес, кг/м³ | Сопротивление фильтрующ. слоя, кг/см² | Пористость, % | Поверхностный заряд, мВ |
|---|---|---|---|---|
| 1690 | 73 | 0,08 | 85—90 | 41 |

Количество $F^-$-иона и механических примесей в воде определяли соответственно потенциометрически с применением фторселективного электрода и нефелонометрически.

Длительность фильтроцикла, т. е. времени работы намывного слоя до проскока $F^-$ в отфильтрованную воду, характеризуется величиной потерь напора на фильтре, $\Delta p$ (Па), максимальная величина которой составляет не более $4 \cdot 10^5$ Па. Зависимость потерь напора от времени для различных скоростей фильтрования показывает, что значительное количество механических и коллоидных примесей, попадая на фильтровальную перегородку, приводит к резкому увеличению гидравлического сопротивления и уменьшению длительности фильтроцикла.

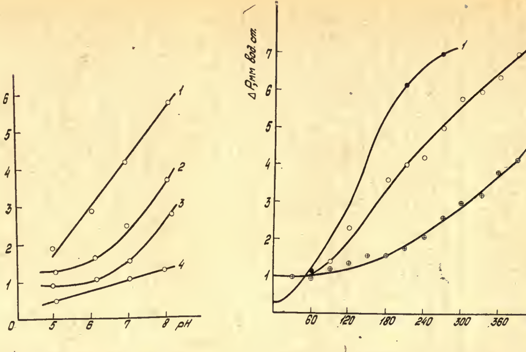



Рис. 1. Зависимость концентрации фтор-иона в очищенной воде производства ЭФК от величины pH при дозах сульфата алюминия, мг/л: *1* — 200; *2* — 300; *3* — 400; *4* — 500

Рис. 2. Кинетика изменения потерь напора на фильтре при скорости фильтрования 0,5 м/ч. Условия фильтрования:
1. $Al_2(SO_4)_3$ — 500 мг/л;
2. $Al_2(SO_4)_3$ — 500мг/л; ПАА — 0,1 мг/л;
3. $Al_2(SO_4)_3$ — 500мг/л; ВМС — 5—0,1 мг/л.

Для увеличения длительности работы фильтровальной перегородки необходимо уменьшить гидравлическое сопротивление осадка за счет укрупнения частиц взвесей и хлопьев гидроокиси алюминия. Это достигается введением в сточные воды добавок флокулянтов — полиакриламида (ПАА) и ВМС-5 в количестве 0,1 мг/л.

Результаты опытов показывают, что длительность процесса фильтрования при прочих равных условиях при применении ПАА в количестве 0,1 мг/л увеличивается в 1,5 раза, а ВМС-5 в 2 раза, а содержание фтор-иона в очищенной воде составляет 1,4 мг/л, механических примесей — 4 мг/л.

Длительность процесса регенерации в опытах принята 0,5 ч. Следует отметить, что регенерация фильтров происходит достаточно быстро и не требует отработки каких-либо технологических режимов, так как осадок после прекращения процесса сразу же оседает на дно аппарата.

### Литература


1. Рапопорт Я. Д., Абрамович С. Ф. Применение полупроницаемых мембран для обесфторнваиия воды. — ЖПХ, 1976, т. 49, вып. 3, с. 545—549.
2. Каган В. З., Муханцева В. В., Скрипач Т. К. Исследование возможиости применеиия электролиза для очнстки сточиых вод от $F^-$ и других аннонов. Научн. тр. ин-та Редкометал. пром., 1972, т. 40, с. 177—185.
3. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очнстка природиых вод. М., Стройиздат, 1971, с. 439—450.
4. Миловаиов Л. В. Очистка и исследование сточиых вод предприятий цветной металлургни. М., «Металлургия», 1971, с. 146—152.
5. Ostwald S. W. — «Lehrbush der Allgemeinem chem.», 2-е изд., 1971, 773.


УДК 631.893

*З. Н. Фокина, Е. Н. Корнишина, П. П. Ким* *

## РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $KCl—NH_4H_2PO_4—H_2O$

Одним из путей совершенствования производства сложных удобрений из желтого фосфора является получение их полупродуктов, минуя стадию изготовления фосфорной кислоты.

Разработаны методы получения конденсированных фосфатов аммония [1] непосредственным взаимодействием

* Работа выполнена под руководством доцента И. С. Никандрова.

пятиокиси фосфора с аммиаком. Представляется целесообразным исследование аналогичных методов получения и трехкомпонентных удобрений.

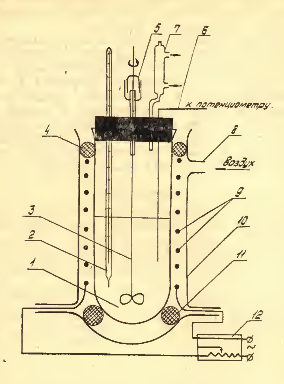



Рис. 1. Схема установки политермического исследования растворимости: *1* — кварцевая пробирка; *2* — контрольный термометр; *3* — мешалка; *4*, *11* — асбестовое кольцо; *5* — гидрозатвор; *6* — карман сопротивления; *7* — обратный холодильник; *8* — штуцер подачи охлаждающего воздуха; *9* — электроспираль; *10* — корпус; *12* — регулятор напряжения

Для разработки методов производства трехкомпонентных удобрений поглощением пятиокиси фосфора солевыми растворами и расплавами необходимы данные по растворимости в образующихся при этом системах и по скорости поглощения пятиокиси фосфора растворами и расплавами солей.

Растворимость в системах, содержащих KCl, $NH_4H_2PO_4$, и продукты их конверсии, изучены в ряде работ [2]. Отмечено [3], что в системе $KCl—H_3PO_4—H_2O$ при температуре 20—80 °C равновесной твердой фазой является хлорид калия. Политермическим исследованием системы $KCl—KH_2PO_4—H_2O$ [4] в интервале температур от —10,8 до 35 °C выявлено наличие в данной системе области осаждения твердых растворов монофосфата калия в хлориде. Система $NH_4H_2PO_4—NH_4Cl—H_2O$ простого эвтонического вида [5]. Исследованием системы $KCl—NH_4H_2PO_4—H_2O$ при температурах от —11,2 до 35 °C установлено наличие полей кристаллизации твердых растворов: $(NH_4; K)Cl$ и $(NH_4; K)H_2PO_4$.

Таким образом, данные по растворимости взаимной системы $KCl—NH_4H_2PO_4—NH_4Cl—KH_2PO_4—H_2O$ при температурах выше 35 °C отсутствуют, тогда как для анализа процесса поглощения паров пятиокиси фосфора растворами солей необходимо знание равновесия в интервале 60—80 °C.

В работе приведены результаты исследования изотермической растворимости в данной системе при 60 °C. Методика изотермического исследования аналогична работе [2]. Данные по растворимости дополнены политермическим исследованием на установке, представленной на рис. 1. Исследуемый раствор заливали в кварцевую пробирку *1* емкостью 150 мл, на поверхности которой закреплена греющая спираль *9*. Пробирка *1* закреплена двумя муфтами *4* и *11* из шнурового асбеста в корпусе *10* из термостойкого стекла. Скорость охлаждения пробирки регулируется подачей воздуха в штуцер *8*, скорость нагрева — напряжением на спирали. Температура появления и исчезновения кристаллов контролируется капиллярным термометром *2* с точностью ±0,1 °C с параллельной записью потенциометром. Состав системы контролируется по начальным и конечным условиям. Анализ твердой и жидкой фаз осуществляли известными методами [6], $K_2O$ — весовым, $NH_3$ — отгонкой, $P_2O_5$ — фотоколориметрическим.

Результаты исследования растворимости приведены в таблице.

В изученной системе установлено наличие полей осаждения индивидуальных фосфатов аммония и калия, а также разделяющего поля осаждения их твердых растворов, отношение $K_2O:NH_3$ в которых меняется от 0 : 1 до 1 : 0.

Состав равиовесных фаз во взаимной системе
$KCl—NH_4H_2PO_4—NH_4Cl—KH_2PO_4—H_2O$

| Состав жидкой фазы, % | | | Состав твердой фазы, % | | | Твердая фаза |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_2O$ | $NH_3$ | $P_2O_5$ | $K_2O$ | $NH_3$ | $P_2O_5$ | |
| 1,6 | 6,5 | 26,6 | 0,6 | 14,3 | 59,6 | $NH_4H_2PO_4$ |
| 3,7 | 5,9 | 24,1 | 7,3 | 12,6 | 58,2 | $KH_2PO_4 : NH_4H_2PO_4$ |
| 6,1 | 4,2 | 16,9 | 15,0 | 8,5 | 57,0 | $KH_2PO_4 : NH_4H_2PO_4$ |
| 7,9 | 3,9 | 15,9 | 11,3 | 10,2 | 54,0 | $KH_2PO_4 : NH_4H_2PO_4$ |
| 9,8 | 3,5 | 14,6 | 30,7 | 3,0 | 52,9 | $KH_2PO_4 : NH_4H_2PO_4$ |
| 10,5 | 3,2 | 13,1 | 35,0 | 1,4 | 51,2 | $KH_2PO_4$ |
| 11,0 | 3,0 | 12,2 | 25,1 | 1,5 | 50,8 | $KH_2PO_4$ |
| 11,3 | 2,4 | 11,0 | 34,8 | 0,9 | 50,0 | $KH_2PO_4$ |
| 16,4 | 0,9 | 3,7 | 33,1 | 0,2 | 50,2 | $KH_2PO_4$ |
| 17,5 | 0,7 | 3,0 | 34,0 | 0,4 | 52,3 | $KH_2PO_4$ |
| 20,2 | 0,4 | 1,7 | 33,3 | 0,6 | 49,7 | $KH_2PO_4$ |

Наличие поля осаждения однозамещенных фосфатов калия подтверждается как существованием значительного излома линии растворимости на изотерме (рис. 2), так и изменением хода кривой понижения температур кристалли-

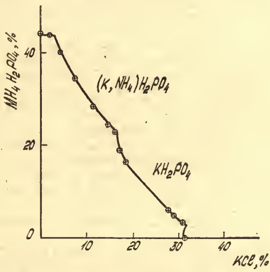



Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_2O$ при температуре 60 °С

зации, установленных при политермическом исследовании пяти разрезов системы (рис. 3).

Во всех случаях в составе выделенных осадков присутствие хлорсодержащих солей не установлено. Однако, судя по произведению растворимости хлоридов, следует предположить наличие в данной системе узкого поля осаждения

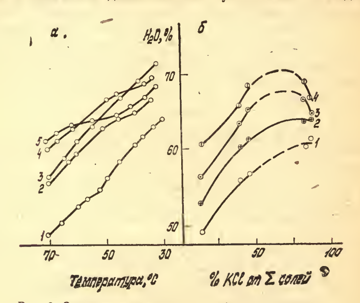



Рис. 3. Зависимость температуры (*а*) кристаллизации от содержания воды в растворе при доле хлорида калия от суммы всех солей, %: *1* — 13; *2* — 39; *3* — 45; *4* — 83; *5* — 89; (*б*) изотермы кристаллизации для температур, °С: *1* — 70; *2* — 60; *3* — 50; *4* — 40

твердых растворов хлоридов (K, $NH_4$), примыкающего к линии равновесной растворимости фосфата калия в области концентраций $NH_3$ в растворе менее 0,5%.

Политермическое исследование растворимости показывает (см. рис. 3, а), что с понижением концентрации суммы солей в растворе на кривой одновременного понижения температур кристаллизации наблюдаются участки экстремальных изменений, характеризующих смену равновесной твердой фазы. Изменение состава данной фазы при содержании 40—45% KCl от суммы всех солей для температуры 60 °С подтверждает наличие на изотерме 60 °С в данной области

точки пересечения линий растворимости (см. рис. 3, *б*). С увеличением доли KCl точки перемены состава твердой фазы смещаются в область более низких температур.

Таким образом, при понижении температуры кристаллизации следует ожидать, что поле осаждения твердых растворов будет сужаться с относительным увеличением поля осаждения фосфата калия. Расчеты по данным растворимости показывают, что при получении нитроаммофоски (1 : 1 : 1) с использованием KCl возможно выделение части фосфата (0,15—0,17 т/т нитроаммофоски) в виде $KH_2PO_4$ с последующим применением его при приготовлении бесхлорных удобрительных смесей для садоводства и парникового хозяйства.

**Литература**


1. Пат. США № 2713536, 1955. — «Official Cazett», 1957.
2. Полосин В. А., Шахпороиов М. И. Равиовесие в системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_2O$ от —11,2 до 35 °С. — «Физическая химия», 1974, т. 21, № 1.
3. Бектуров А. Б., Литвинеико В. И., Глушкова Е. Д. Растворимость в системе $KCl—H_3PO_4—H_2O$ при 20, 40, 60, 80 °С. — «Изв. АН Казах. ССР. Серия «Химия»», 1970, № 1.
4. Полосин В. А., Шахпороиов М. И. Политерма тройиой системы $KCl—KH_2PO_4—H_2O$ от —10,8 до 35 °С. — «Физическая химия», 1939, т. 13, № 4.
5. Учеиые записки Пермского уииверситета № 2299, 1970. Растворимость в системах $(NH_4)_3PO_4—NH_4Cl—H_2O$; $(NH_4)_2HPO_4—NH_4Cl—H_2O$; $NH_4H_2PO_4—NH_4Cl—H_2O$ при 20 °С.
6. Кельмаи Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Омерович Р. Х. Методы аиализа при коитроле производства серной кислоты и фосфориых удобреиий. М., Госхимиздат, 1963.


УДК 631.82.1'2'6

*О. С. Авдякова, Н. Н. Правдин, Р. Ю. Зинюк, В. В. Сорокина*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАНУЛ АММОФОСА

Известно, что применение покрытых различными оболочками удобрений позволяет путем замедления перехода питательных компонентов в почвенные растворы ослабить нитрификацию, вымывание и другие нежелательные процессы и тем самым увеличить коэффициент использования туков [1]. Особый интерес представляют покрытия, сами содержащие питательные компоненты. Так, предлагаются медленно действующие удобрения, получаемые путем покрытия водо-

растворимых гранул магнийсодержащими соединениями [2—5].

В данной работе изучено влияние покрытия гранул аммофоса окисью магния на процессы их растворения. Модифицирование аммофоса осуществлялось путем простого напыления окиси магния и с использованием в качестве жидкого связующего компонента фосфорной кислоты (40% $P_2O_5$) или воды.

Об интенсивности растворения образцов [6] судили по изменению во времени концентрации раствора, полученного при вымывании навески удобрения (200 мг) водным потоком с постоянной скоростью (12,0 мл/мин). Испытуемый образец при этом находился на воронке с бумажным фильтром под слоем растворителя. Концентрация результирующего раствора оценивалась по величине электропроводности (в усл. ед.) с помощью проточной кондуктометрической ячейки. Автоматическая запись кондуктометрических кривых осуществлялась по схеме, включающей звуковой генератор, выпрямитель и самопишущий потенциометр.

На основании полученной зависимости электропроводности от времени установлено, что сухое напыление MgO в количествах до 13% от массы гранулы не меняет характера растворения аммофоса, в то время как применение жидкого связующего компонента позволяет получать покрытия, увеличивающие время растворения образцов (рис. 1 и 2). При этом использование воды дает более устойчивые оболочки. С увеличением массы покрытия эффекты по замедлению растворения усиливаются. Следует отметить, что для получения прочных покрытий на увлажненных гранулах расход воды был в 2 раза больше, чем кислоты, и составлял 50% от массы MgO.

Для более подробного изучения нами были выбраны образцы, содержащие около 7% MgO. Как показал химический анализ, при нанесении покрытия из MgO наблюдается уменьшение отношения $P_2O_{5\,вод}/P_2O_{5\,усв}$ с 99,3% для исходного аммофоса до 95,3% при использовании в качестве связующего фосфорной кислоты и до 96,3% с применением воды. Отношение $P_2O_{5\,усв}/P_2O_{5\,общ}$ для модифицированных образцов составляет 98,7% по сравнению с 96,3% для исходного аммофоса.

Представляет интерес сравнение этих образцов с таким медленно действующим удобрением, как магнийаммонийфосфат (шестиводный) — МАФ. Время полного вымывания ком-

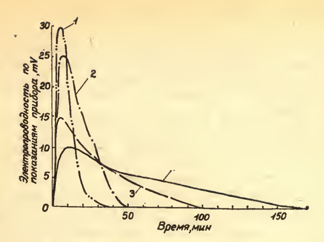



Рис. 1. Растворение гранул аммофоса, модифицированных окисью магния и фосфорной кислотой (40% $P_2O_5$): *1* — исходные; *2* — 5% MgO; *3* — 7% MgO; *4* — 13% MgO

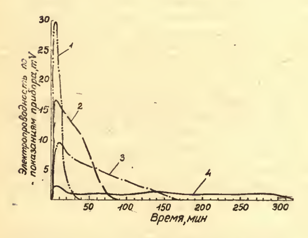



Рис. 2. Растворение гранул аммофоса, модифицированных окисью магния и водой: *1* — исходные; *2* — 5% MgO; *3* — 7% MgO; *4* — 13% MgO

понентов МАФ в проточном режиме, полученное на основе кондуктометрической зависимости, составляет более 300 мин.

Для исходных и модифицированных гранул аммофоса (7% MgO), а также порошкообразного магнийаммонийфосфата кроме хронокондуктометрических данных о суммарном

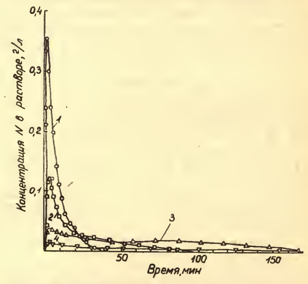



Рис. 3. Ход вымывания N из исходных и модифицированных MgO (7%) с помощью фосфорной кислоты (*2*) и воды (*3*) гранул аммофоса, а также из порошкообразного магнийаммонийфосфата (*4*)

содержании всех вымываемых компонентов удобрений в растворе с помощью химических методов анализа определены интенсивности вымывания отдельно азотсодержащих (N) и фосфатных ($P_2O_5$) питательных компонентов. На рис. 3 представлены кривые вымывания соединений азота из указанных образцов. Зависимости перехода фосфатных компонентов в раствор имеют характер, идентичный извлечению соединений азота.

Интенсивность растворения аммофоса характеризуется резким возрастанием и быстрым спадом концентрации питательных компонентов. При вымывании магнийаммонийфосфата наблюдается продолжительное и равномерное снижение концентрации вымывающего раствора. При этом

максимальная концентрация раствора и по N и по $P_2O_5$ при вымывании аммофоса более чем в 20 раз превышает эту величину для магнийаммонийфосфата. Растворение же модифицированных образцов как по времени, так и по характеру изменения концентрации вымывающего раствора занимает промежуточное положение.

Таким образом, модифицирование поверхности гранул аммофоса окисью магния позволяет получать удобрения, интенсивность растворения котрых можно целенаправленно регулировать в широких пределах вплоть до величин, характерных для медленно действующих удобрений.

### Литература


1. Снягни И. И. Срокн н способы внесеиия минеральных удобрений. М., нзд. ВНИИТЭИСХ, 1971.
2. Пат. США, № 3392007, 1968. — «Official Gazett», т. 852, № 2.
3. Япои. пат, № 49—17826, 1974. — «Изобретения за рубежом», 1976, № 3.
4. Пат. США, № 3419379, 1968. — «Official Gazett», т. 857, № 5.
5. Япон. пат., № 47—44788, 1972. — «Изобретеиия за рубежом», 1974, № 5.
6. Авдякова О. С., Правдии Н. Н., Зинюк Р. Ю., Вайсберг В. А. Тезнсы докладов XI Всесоюзиой иаучиой межвузовской коиференции по техиологии неоргаинческнх веществ и минеральиых удобрений. Новочеркаск, 1978, с. 1, 164.


УДК 661.63:546.16:543.06

*В. А. Свинаренко, Т. В. Любченко, В. П. Панов*

## К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ФТОРА В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Многочисленные неудачи непосредственного потенциометрического определения концентрации общего фтора в экстракционных фосфорнокислых средах [1] обусловливаются наличием большого количества комплексообразующихся веществ в системе, таких, как соединения кремния, алюминия, железа, редкоземельных элементов и т. д. Соотношение концентраций комплексообразователей может меняться в широких пределах. Это вносит значительную трудность при определении зависимости э. д. с. элемента от активности или концентрации фтора, а также сильно осложняет построение калибровочной кривой. Иными словами, в уравнении Нернста

$$E_1 = E^0 + RT/zF \ln C_{F_x} \cdot \gamma_{F_x} + E_д, \qquad (1)$$

где $E^0$ — потенциал электрода сравнения;
$RT/zF$ — коэффициеит Нериста;
$C_{F_x}$ — коицеитрация $F^-$-иона;
$\gamma_{F_x}$ — коэффициеит активиости $F^-$-иоиа;
$E_д$ — диффузиоиный потенциал;
три иеизвестных величины — $C_{F_x}$, $\gamma_{F_x}$, $E_д$.

Учет входящих в уравнение Нериста параметров весьма затрудиителен. Одиой из осиовных трудиостей является учет влияиия диффузиониого потеициала при использовании элемеитов с переиосом.

В дальиейшем мы будем полагать, что вклад $E_д$ в измеиение э. д. с. элемента при введении в анализируемую систему малого количества определяемого вещества пренебрежимо мал. В то же время изменение коэффициента активности является в ряде случаев более важным фактором при потенциометрическом определении коицеитрации многих ионов, которые можио учесть, используя метод добавок [2].

«Метод добавок» косвенно учитывает отличие коэффициеита активиости от единицы. Его основой является определеиие химических потеициалов (и связанных с ним коэффициеитов активиости) как изменение свободиой энергии Гиббса при виесении $i$-го компоиента, постоянстве температуры, давлеиия и виеших параметров в бескоиечно большую систему.

Э. д. с. элемеита — функция переменных, характеризующих состояиие системы. В качестве таких перемеииых рассмотрим коицеитрацию фтора — $C_{F_x}$ и совокупность других параметров, которые обозначим через $x_1 \ldots, x_n$. Сущность «метода добавок» заключается в том, что в анализируемую пробу вводят определениое малое количество раствора с известиой концентрацией определяемого вещества («стандартный раствор»). При этом изменение э. д. с. элемеита $E = E(C_{F_x}; x_1 \ldots, x_n)$ равно:

$$\Delta_1 E \equiv \left[ \frac{\partial E\,(C_{F_x}; x_1 \ldots x_n)}{\partial C_{F_x}} \right]_{x_1 \ldots x_n = \text{const.}} \tag{2}$$

В методе добавок можно принять, что частная производная (2) связана с полной производной следующим образом:

$$\Delta E = \frac{dE\,(C_{F_x})}{dC_{F_x}} \approx \Delta_1 E, \tag{3}$$

где на основании формулы конечных приращений Лагранжа величина $\Delta E$ связана с концентрацией «стандартной добавки» $\Delta C_F$ соотношением

$$E(C_{F_x} + \Delta C_F) - E(C_{F_x}) = E'(C_0)\,\Delta C_F, \quad (4)$$

где $C_0$ — концентрация фтора, находящаяся в интервале

$$(C_{F_x},\ C_{F_x} + \Delta C_F).$$

На основании соотношения (4) следует, что точность расчетов определяется прежде всего точностью измерения потенциала и величиной «стандартной добавки».

На основании вышеизложенного из уравнения (1) следует, что

$$E_2 = E^{0'} + RT/zF \ln(C_{F_x} + \Delta C_F)\,\gamma_F' + E_д' \quad (5)$$

и

$$\Delta E = E_2 - E_1 = RT/zF \ln \frac{C_{F_x} + \Delta C_F}{C_{F_x}}, \quad (6)$$

так как ($E^0 \cong E^{0'}$; $\gamma_F \cong \gamma'_F$; $E_д \cong E_д'$),
где $\Delta C_F$ — изменение концентрации фтора.

Заменив $2{,}3RT/zF$ на $S$ (крутизна электродной функции, которая определяется экспериментально с максимально возможной точностью по «стандартным растворам»), можно записать

$$\Delta E/S = \lg \frac{C_{F_x} + \Delta C_F}{C_{F_x}}, \quad (7)$$

решая это уравнение относительно $C_{F_x}$, имеем

$$C_{F_x} = \Delta C_F\,[10^{\Delta E/S} - 1]^{-1}. \quad (8)$$

Поскольку $\Delta C_F$ можно выразить через объем анализируемого раствора $V_x$, объем «стандартной добавки» $V_{ст}$ и концентрацию «стандартного раствора» $C_{ст}$, получим

$$C_{F_x} = C_{ст}\left(\frac{V_{ст}}{V_x}\right)[10^{\Delta E/S} - 1]^{-1}, \quad (9)$$

если объем «стандартного раствора» соизмерим с объемом анализируемого раствора, то целесообразно использовать выражение

$$C_{F_x} = C_{ст}\left(\frac{V_{ст}}{V_{ст} + V_x}\right)\left[10^{\Delta E/S} - \left(\frac{V_x}{V_{ст} + V_x}\right)\right]^{-1}. \quad (10)$$

Следует отметить важность точного измерения э. д. с. цепи, так как ошибка на 1 мВ приводит к ошибке в определении концентрации общего фтора на 4 отн. %.

При проведеиии измереиий мы использовали элемент: Hg; $Hg_2Cl_2$ (тв) | KCl (нас) | F, etc | $LaГ_3$ (мб. э.).

Учитывая малое выходиое сопротивлеиие элемеита ($4 \cdot 10^4$ Ом), примеиялись цифровые вольтметры с высоким входиым сопротивлением Щ 1513 ($R_{вх} = 10^9$ Ом). Экспериментальиые даниые, полученные при измерении э. д. с. элемеитов с использованием цифровых вольтметров, показали, что э. д. с. рассматриваемых элементов незначительно отличается от э. д. с. измерениых с использоваиием потеициометра Р-307.

«Стаидартной добавкой» являлся водиый раствор фторида натрия ($\sim 1\%$). В качестве дозирующего устройства использовалась автоматическая бюретка Б-701. Проба аиализируемой кислоты вводится в термическую фосфориую кислоту ($\sim 30\%$ $P_2O_5$) таким образом, чтобы коицеитрация фтора в системе оказалась в интервале $10^{-2} \div 10^{-5}\%$. Так, разведеиие пробы дегидратиой фосфорной кислоты экстракциоиной составляло $\sim 400$, а полугидратиой $\sim 50$. Подготовлеииая проба (10÷20 мл) оттитровывалась малыми порциями ($\leqslant 0{,}05$ мл) стаидартиого раствора, так, чтобы добавлеиие каждой порции приводило к измеиеиию э. д. с. иа 5÷10 мВ до суммарного измеиеиия $\sim 40$ мВ. Затем по уравиеиию (7) рассчитывалась коицентрация общего фтора с учетом разведеиия аиализируемой кислоты. Результаты аиализа представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Параллельиое определеиие фтора, %, в дигидратиой ЭФК**

| Потенциометрический метод | Отгоика с паром * |
|---|---|
| 2,169 | 2,31 |
| 2,091 | 2,118 |
| 2,150 | 2,172 |
| 2,202 | 2,48 |
| 2,210 | 2,66 |

* В виде $H_2SiF_6$ со спектрофотометрическим окоичаиием (Арсеиазо I, $Al^{+3}$, pH = 4,5, λ = 583 им).

Таблица 2

**Результаты определеиия фтора (%) в полугидратной ЭФК**

| Потеициометрический метод | Перегоика с паром |
|---|---|
| 0,2949 | 0,470 |
| 0,2907 | 0,320 |
| 0,2931 | 0,315 |
| 0,2914 | 0,287 |

Применение распределеиия Стьюдеита для аиализа экспериментальиых дaииых показало, что отиосительная погрешиость метода ие превосходит 4%.

Параллельное определение фтора методом отгонки с паром и потенциометрическим титрованием дает относительное отклонение в среднем 10%.

### Литература

1. Мойжес И. Б., Красножен В. А., Андреева Т. Б., Белянкина Л. Н. — В кн.: Фосфорная промышленность, 1977, 12. (32), с. 22—27.
2. Ионоселективные электроды. Под редакцией Р. Дарста. «Мир», 1972, с. 369—372.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. «Мир», 1976, с. 512—520.

УДК 661.26

*В. В. Зубов*, *Л. Д. Баринова, М. Б. Позина, Л. А. Кудрявцев*

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ НИТРОЗНОГО ГАЗА С РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОКИСЛОВ АЗОТА

Для решения многих задач в технологии азотной кислоты нужны достаточно объективные и полные сведения о равновесии окислов азота с растворами азотной кислоты, охватывающие широкий диапазон условий. С целью получения таких данных были проведены углубленные теоретические и экспериментальные исследования системы окислы азота — растворы азотной кислоты [1—4]. Эти исследования позволили по-новому объяснить многие вопросы, касающиеся равновесия в данной системе, получить новые важные данные о равновесном составе жидкой фазы. Однако в указанных работах равновесие изучено в диапазоне параметров, не охватывающем все возможные области изменения технологических условий в процессах переработки окислов азота в азотную кислоту. Поэтому было целесообразно продолжить эти исследования с применением новой, усовершенствованной методологии, с целью получения более полных, надежных и объективных данных.

Исследование равновесия между окислами азота и растворами азотной кислоты проводили при 0, 10, 30 и 40 °С в диапазоне изменения нитрозности газа от 1,5 до 5 об. % и степени окисления от 5 до 95% при постоянном давлении

(атмосферном). Исследования проводили динамическим методом, описанным в работе [5]. Анализ жидкой фазы проводили по [2—4]. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1—7.

Полученные зависимости равновесной концентрации азотной кислоты от общей нитрозности газа, степени его окисления и температуры согласуются с известными ранее данны-

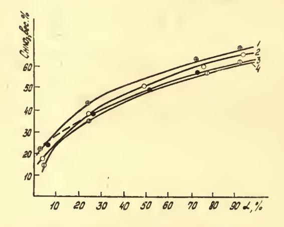



Рис. 1. Зависимость концентрации азотной кислоты от степени окисления нитрозного газа. Температура, °С: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 30; *4* — 40; $P_{NO+NO_2}$=0,05 атм

ми — концентрация кислоты тем выше, чем больше нитрозность газа, степень его окисления и чем ниже температура. На рис. 1. показана зависимость концентрации азотной кислоты от $\alpha$ для температур 0, 10, 30, 40 °С. При $P_{NO+NO_2} \approx \approx 0{,}05$ атм. и 40 °С увеличение $\alpha$ от 5 до 90% приводит к повышению равновесной концентрации от 15,6 до 62,7% $HNO_3$. Снижение температуры от 40 до 0 °С при $\alpha = 80\%$ приводит к повышению концентрации кислоты на 2,5—4%. Влияние температуры на равновесную концентрацию азотной кислоты можно видеть также на рис. 2.

Заметим, что при невысокой нитрозности газа, равной 3÷5%, но при высокой его степени окисленности $\alpha = 92 \div \div 94\%$ можно получить азотную кислоту концентрацией выше 60%.

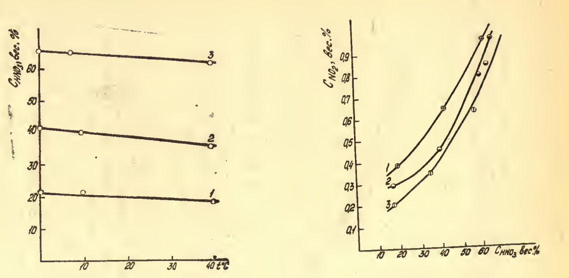



Рис. 2. Зависимость концентрации азотной кислоты от температуры. $P_{NO+NO_2}$ =0,05 атм. Степень окисления $\alpha$, %: *1* — 5; *2* — 2,25; *3* — 95

Рис. 3. Зависимость концентрации $NO_2$ в жидкой фазе от концентрации азотной кислоты. $P_{NO+NO_2}$=0,05 атм. Температура, °С: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 40

В связи с тем, что процесс кислотообразования происходит в основном в жидкой фазе представляют большой интерес подробные данные о равновесном составе жидкой фазы. В работах [2—4] приведены результаты исследований по этому вопросу. Однако данных о равновесном содержании окислов азота в растворах азотной кислоты для указанных диапазонов нитрозности и температуры в литературе не имеется.

Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что существует определенная взаимосвязь между парциальными давлениями NO и $NO_2$ в газовой фазе и их содержанием в растворе.

С увеличением парциального давления $NO_2$ в газе увеличивается концентрация $CNO_2$ в растворе. На рис. 3 видно, что $C_{NO_2}$ увеличивается с увеличением концентрации $HNO_3$ для газа постоянной нитрозности. Это связано с тем, что при постоянной нитрозности концентрация $HNO_3$ возрастает вследствие увеличения парциального давления двуокиси азота в нитрозном газе. Концентрация окиси азота в жидкой фазе также возрастает с увеличением $P_{NO}$ в нитрозном газе. Зависимость $C_{NO}=f(C_{HNO_3})$ представлена на рис. 4. Снижение $C_{NO}$ с увеличением концентрации $HNO_3$ связано с тем, что при $P_{NO+NO_2}=\text{const}$ увеличение концентрации кислоты соответствует понижению $P_{NO}$ в газовой фазе.

В исследованных условиях растворимость $NO_2$ в растворах азотной кислоты значительно превышает растворимость NO. Поэтому суммарная концентрация окислов азота в жидкости ($C_{NO+NO_2}$) будет возрастать с увеличением концентрации $HNO_3$ при постоянной нитрозности газа (рис. 5). На суммарную растворимость большее влияние будет оказывать увеличение содержания двуокиси азота с увеличением $P_{NO_2}$ в газе по сравнению с уменьшением $C_{NO}$ в жидкой фазе за счет уменьшения $P_{NO}$ в газовой фазе.

Чтобы исследовать зависимость равновесного содержания NO и $NO_2$ в жидкой фазе от концентрации азотной кислоты при постоянных значениях $P_{NO}$ и $P_{NO_2}$, были рассчитаны величины

$$H_{NO}=\frac{C_{NO}}{P_{NO}} \quad \text{и} \quad H_{NO_2}=\frac{C_{NO_2}}{P_{NO_2}}.$$

Величины $H_{NO}$ и $H_{NO_2}$ характеризуют удельную растворимость окиси и двуокиси азота в растворах азотной кислоты.

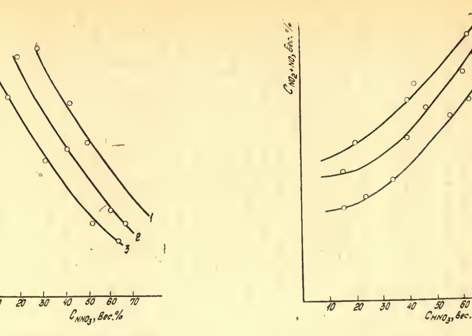



Рис. 4. Зависимость концеитрации NO в жидкой фазе от концеитрации азотной кислоты. $P_{NO+NO_2}=0{,}05$ атм. Температура, °C: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 40

Рис. 5. Зависимость суммариой концеитрации окислов азота в жидкой фазе от концеитрации азотиой кислоты. $P_{NO+NO_2}=0{,}05$ атм. Температура, °C: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 40

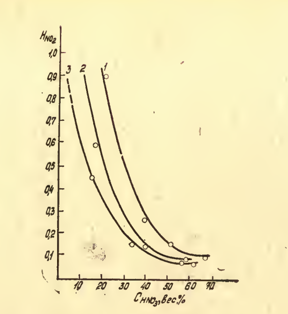



Рис. 6. Зависимость удельной растворимости двуокиси азота от концентрации азотной кислоты. $P_{NO+NO_2}=0{,}05$ атм. Температура, °С: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 40

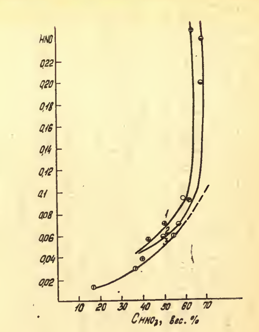



Рис. 7. Удельная растворимость окиси азота в растворах азотной кислоты. $P_{NO+NO_2}=0{,}05$ атм. Температура, °С: *1* — 0; *2* — 10; *3* — 40

Из графиков, представленных на рис. 6 и 7, можно видеть, что величина $H_{NO}$ увеличивается, а величина $H_{NO_2}$ уменьшается с ростом концентрации $HNO_3$. При этом в области высоких концентраций азотной кислоты удельная растворимость NO резко возрастает, а удельная растворимость $NO_2$ резко уменьшается. Такими зависимостями $H_{NO_2}$ и $H_{NO}$ от концентрации азотной кислоты можно объяснить сложность получения азотной кислоты повышенной концентрации.

Действительно, получить крепкую азотную кислоту (более 65—68%) можно либо при условии значительного увеличения парциального давления $NO_2$ в газе либо при условии очень малого содержания NO в газе. В противном случае равновесие реакции

$$3NO_2+H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3+NO$$

будет сдвинуто влево в результате значительного увеличения концентрации NO в растворе крепкой азотной кислоты либо вследствие понижения концентрации $NO_2$.

## Литература


1. Куча М. И., Зубов В. В., Терещеико Л. Я., Панов В. П. — В ки.: О равновесии нитрозиого газа с растворами азотной кислоты. Сб. научных трудов ЛИТЛП им. С. М. Кирова, XVII. Л., с. 3—9.
2. Куча М. И., Зубов В. В., Терещеико Л. Я., Панов В. П. — В кн.: Определение состава жндкой фазы в сиcтеме окислы азота — азотная кислота — вода. Сб. научных трудов ЛИТЛП им. С. М. Кирова, XVII. Л., с. 13—19.
3. Куча М. И., Зубов В. В., Терещеико Л. Я., Панов В. П. — В кн.: О равновесном составе окислов азота в сиcтеме окислы азота (газ)—$HNO_3$—$H_2O$—окислы азота (жидк.). Сб. научных трудов ЛИТЛП им. С. М. Кирова, XVII. Л., с. 19—24.
4. Куча М. И. Канд. дис., 1975.
5. Терещенко Л. Я., Панов В. П., Позин М. Е. — ЖПХ, 1968, т. 41, № 93, с. 487.


УДК 546.175—323:546.185:546.21:66.071.7

*А. Г. Бельченко, В. П. Панов, А. В. Серов*

## О РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ $HNO_3$-ТРИБУТИЛФОСФАТ

В литературе имеются сведения о растворимости кислорода в системе $HNO_3$—$H_2O$ [1, 2], согласно которым количество растворенного кислорода увеличивается при повыше-

нии давления кислорода, понижении температуры, отмечается более сложная зависимость от концентрации кислоты. Широкое использование трибутилфосфата в экстракционной технологии из азотнокислотных сред, а также наличие предложений по использованию трибутилфосфата для поглощения окислов азота требуют знания закономерностей процесса растворения кислорода в системе $HNO_3$—ТБФ. Так как литературные сведения по этому вопросу совершенно отсутствуют, было проведено настоящее исследование.

Эксперименты проводились на установке, включающей стеклянный автоклав, снабженный термостатирующей рубашкой и мешалкой. В заполненный изучаемым раствором автоклав через кольцевой барботер подавали кислород под давлением 10 атм. Насыщение проводили при перемешивании в течение 10—12 ч. Затем снижали давление газа до требуемого по условиям опыта и после перемешивания (для снятия пересыщения) отбирали пробу жидкости в специальный пробоотборник, снабженный высокочувствительным манометром. Измерения проводили сначала при более высоких давлениях с последующим снижением его.

Величину растворимости выражали в л $O_2$, содержащихся в л раствора при нормальных условиях, т. е. определяли величину коэффициента Бунзена и рассчитывали по формуле

$$V_{O_2} = \frac{\left(P_к - \frac{P_н \cdot V}{V - V_ж} - h\right)(V - V_ж)\,273}{V_ж \cdot 760\,(273 + t)}, \qquad (1)$$

где $P_к$ — давление на манометре после отбора пробы жидкости, мм рт. ст.;

$P_н$ — давление в пробоотборнике до отбора пробы, мм рт. ст.;

$V$ — объем пробоотборника, л; $V_ж$ — объем пробы жидкости, л;

$h$ — поправка на упругость паров азотной кислоты, мм рт. ст.;

$t$ — температура опыта, °С.

Работа установки и правильность методики проведения опытов были предварительно проверены по известным данным для системы $HNO_3$—$H_2O$ [2—4]. Сходимость результатов оказалась удовлетворительной. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Значения величин растворимости кислорода в системе $HNO_3$—ТБФ

| $P_{O_2}$, атм. | $t$, °C | Концентрация $HNO_3$, мас. % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| 2 | 10 | 0,514 | 0,510 | 0,500 | 0,498 | 0,491 | 0,466 | 0,448 | 0,417 |
| | 20 | 0,422 | 0,413 | 0,415 | 0,414 | 0,410 | 0,395 | 0,380 | 0,364 |
| | 40 | 0,293 | 0,287 | 0,298 | 0,295 | 0,294 | 0,296 | 0,306 | 0,301 |
| 5 | 10 | 1,296 | 1,273 | 1,261 | 1,260 | 1,236 | 1,160 | 1,111 | 1,034 |
| | 20 | 1,046 | 1,031 | 1,042 | 1,030 | 1,031 | 0,985 | 0,936 | 0,899 |
| | 40 | 0,727 | 0,737 | 0,730 | 0,731 | 0,742 | 0,735 | 0,763 | 0,766 |
| 7,3 | 10 | 1,891 | 1,870 | 1,838 | 1,816 | 1,789 | 1,681 | 1,589 | 1,515 |
| | 20 | 1,555 | 1,541 | 1,532 | 1,525 | 1,510 | 1,442 | 1,401 | 1,320 |
| | 40 | 1,062 | 1,060 | 1,070 | 1,086 | 1,075 | 1,079 | 1,108 | 1,112 |

Анализ полученных данных свидетельствует о значительно большей растворимости кислорода в изученной системе в сравнении с растворимостью кислорода в водных растворах азотной кислоты даже при меньшем давлении кислорода [2, 3]. Определяющее влияние на растворимость кислорода оказывает температура. Повышение температуры с 10 до 40 °C приводит при прочих исследованных условиях к уменьшению растворимости ~в 1,3—1,8 раза. Повышение давления способствует значительному увеличению растворимости кислорода при всех исследованных температурах (см. табл.). Влияние давления и температуры на растворимость кислорода в чистом трибутилфосфате может быть охарактеризовано уравнением (л $O_2$/л)

$$V_{O_2} = 10^{-3,018+\frac{686,9}{T}} \cdot P. \qquad (2)$$

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о более сложной зависимости растворимости кислорода от концентрации кислоты в системе, что связано, вероятно, с изменением структуры раствора. Это подтверждает и различный

характер изменения растворимости от концентрации $HNO_3$ при разных температурах, причем наибольшая растворимость характерна для чистого трибутилфосфата.

Таким образом, проведенное исследование растворимости кислорода в системе $HNO_3$—ТБФ позволило установить существенно большую растворимость кислорода при замене воды как растворителя азотной кислоты на трибутилфосфат.

**Литература**

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. М., «Химия», 1970.
2. Шапка А. В., Атрощенко А. В. Растворимость $O_2$ в 30—70%-ных растворах $HNO_3$ под давлением. — «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», 1971, № 9.
3. Robertson G. D., Mason D. M., Corcoran W. H. — «Industr. and Eng. Chem.», 1955, 47, 1470—1472.
4. Справочник химика, т. III. М., «Химия», 1968.

УДК 661.56

*В. П. Панов, Т. А. Чупалова*

## О РАСТВОРИМОСТИ ОКИСЛОВ АЗОТА ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

В последние годы для поглощения окислов азота предлагают использовать ряд органических веществ: алкилсульфоксиды, диалкиламиды, алкилфосфорамиды, алкилфосфаты и др. [1—9]. Однако имеющиеся сведения крайне ограничены [10—11] и не позволяют в полной мере оценить возможности и перспективность практического их использования. Наибольший интерес представляет, по нашему мнению, трибутиловый эфир фосфорной кислоты (трибутилфосфат, ТБФ), имеющий широкое применение как экстрагент.

Ниже приведены результаты исследования растворимости $NO_x$ в трибутилфосфате в широком интервале изменения физико-химических условий (парциальном давлении окислов азота до $0{,}95 \cdot 10^5$ Па, степени окисленности до 98%, температуры от 0 до 70 °С). Исследование растворимости проводили динамическим методом с контролем достижения состояния насыщения по неизменности общей кислотности жидкой фазы в течение 1,5—2 ч. Для анализа состава нитрозного газа использовали методику [12]. Опыты ставились при атмосферном давлении.

Результаты исследования свидетельствуют о большой емкости трибутилфосфата по отношению к окислам азота. Растворимость окислов азота в ТБФ в значительной мере определяется концентрацией окислов азота в нитрозном газе и степенью их окисленности (рис. 1). В исследованных условиях общая кислотность раствора в состоянии насыщения достигала более 90 мас. % в пересчете на азотную кислоту. Следует заметить, что под общей кислотностью раствора понимается содержание в жидкой фазе растворенных соединений азота, определенное ацидиметрическим титрованием, в пересчете на $HNO_3$.

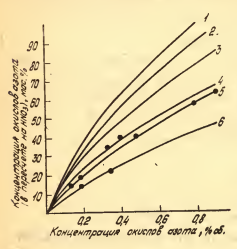



Рис. 1. Влияние парциального давления окислов азота на равновесное содержание их в трибутилфосфате. Степень окисления окислов азота, % (температура, °С): *1* — 90(0); *2* — 75(0); *3* — 50(0); *4* — 90(20); *5* — 75(20); *6* — 35(20)

Трибутилфосфат преимущественно растворяет высшие окислы азота $N_2O_4(NO_2)$, что подтверждается увеличением общей кислотности раствора, например, с 14 до 42 мас. % при изменении степени окисленности окислов азота с 35 до 90% и использовании для насыщения нитрозного газа с концентрацией окислов 20 об. % при 20 °С. В отличие от известных поглотителей [13], например концентрированной азотной кислоты, большая растворимость окислов азота наблюдается и при значительном содержании в нитрозном газе окиси азота. Так, при поглощении нитрозных газов с концентрацией высших окислов азота 21 об. % увеличение концентрации NO с 14,5 до 50 об. % приводит к росту общей кислотности с 39 до 48 мас. % в пересчете на $HNO_3$ при 20 °С. Отдувка окислов азота инертным газом показала наличие в жидкой фазе не более 2,5 мас. % $HNO_3$. Указанные факты свидетельствуют о растворимости в ТБФ не только высших окислов азота, но и трехокиси азота, что подтверждается

превышением количества г-экв, растворенных окислов азота в еднннце массы раствора, определенного оксиднметрнческн, над колнчеством г-мол по ацндиметрнн. Кроме того, растворение низших форм окнслов азота в ТБФ подтверждено изученнем электронных спектров насыщенных растворов, характеризующихся наличнем максимума поглощення в области 670 нм, т. е. в областн поглощення $N_2O_3$.

Процесс поглощения окнслов азота трибутилфосфатом термически обратим, о чем свндетельствует существенное влияние температуры на растворнмость окислов азота (рис. 2). Повышенне температуры от 0 до 70 °C приводит к уменьшению растворимости окислов азота в зависнмости от условий в 4—8 раз. Полученные данные характеризуют температуру как одну нз важнейших характеристнк для регулирования процессов поглощения окислов азота ТБФ.

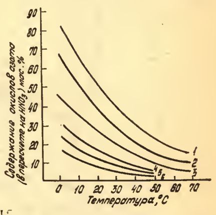


Рис. 2. Влияиие температуры иа растворимость окислов азота в трибутилфосфате. Парциальиое давлеиие окислов азота, Па (степеиь их окислеиности, %); 1 — $0{,}6\cdot10^5$(90); 2 — $0{,}4\cdot10^5$(90); 3 — $0{,}4\cdot10^5$(50); 4 — $0{,}1\cdot10^5$(90); 5 — $0{,}1\cdot10^5$(50); 6 — $0{,}1\cdot10^5$(25)

Непрямолинейный характер зависнмостн общей кислотности насыщенных растворов от концентрации нитрозного газа (см. рис. 1) указывает на наличие взаимодействий между компонентами жидкой фазы. При обработке экспериментальных данных обнаружены нзломы прямых зависимостей логарифма концентрацнн высшнх окислов в растворе от логарифма концентрацин $NO_2(N_2O_4)$ в газовой фазе (рнс. 3) при всех исследованных температурах, что свидетельствует о различном механнзме растворения окислов азота, о разлнчной природе связей в определенных концентрацнонных ннтервалах. Учитывая большую склонность ТБФ к сольватообразованию, по-вндимому, следует рассматривать возможность образовання комплексов типа ТБФ·$nNO_2(N_2O_4)$ до полноты насыщения валентных связей поглотнтеля, а дальнейшее рас-

творение окислов азота происходит в соответствии с законами фазового растворения. Закономерности процесса растворения $NOx$ в ТБФ не подчиняются закону Генри, а являются более сложными, нежели как трактуется в [14]. Следует указать, что, по нашему мнению, данные [14] по растворимости $NO_2$ в ТБФ явно занижены.

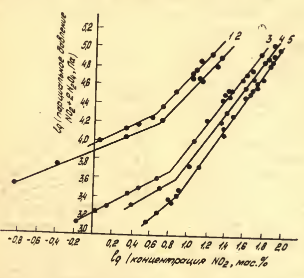



Рис. 3. Зависимость логарифма парциального давления $NO_2+2N_2O_4$ от логарифма концентрации $NO_2$ в жидкой фазе при температурах: *1* — 50; *2* — 40; *3* — 20; *4* — 10; *5* — 0

Проведенная математическая обработка экспериментальных данных позволила получить, например, полиномиальную модель процесса для температур 273—343 K($T$), содержания в жидкой фазе азотной кислоты до 2,5 мас. % ($CK$), концентрации NOx в газовой фазе 0,1—0,9 моль долей ($P$), степени окисленности окислов азота 15—100% ($\alpha$):

$$C_{общ}=1{,}685\cdot 10^2+4{,}535\cdot 10^2 P+4{,}308\alpha-1{,}747\cdot T-$$
$$-1{,}464\cdot CK+0{,}493\cdot P\cdot\alpha-1{,}466\cdot P\cdot T-1{,}701\cdot P\cdot CK-$$
$$-1{,}413\cdot 10^{-2}\cdot\alpha\cdot T-1{,}054\cdot 10^{-2}\cdot\alpha\cdot CK+6{,}657\cdot 10^{-3}\cdot CK\cdot T+$$
$$+8{,}322\cdot 10^{-2}\cdot P^2-1{,}264\cdot 10^{-4}\cdot\alpha^2+4{,}108\cdot 10^{-3}\cdot T^2+$$
$$+4{,}124\cdot 10^{-2}\cdot CK^2,$$

где $C_{общ}$ — содержание соединений азота в насыщенном растворе в пересчете на $HNO_3$ (мас. %), определенное ацидиметрически.

Погрешность расчетов по приведенному уравнению ±5 отн. % при степени надежности 0,95.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о большой емкости трибутилфосфата по отношению к окислам азота, причем ТБФ способен поглощать не только $NO_2(N_2O_4)$, но и значительные количества $N_2O_3$. Термическая обратимость процесса указывает на перспективность использования трибутилфосфата для концентрирования нитрозных газов.

### Литература


1. Способ очистки отходящих газов от окислов азота. Пат. ФРГ, № 1038014. — «Auszüge aus den patentanmenldungen», 1958, № 36, с. 2270.
2. Способ селективного удаления окислов азота из содержащих их газовых смесей. Пат. ФРГ, № 2620378. — «Изобретения в СССР и за рубежом», 1978, № 3, с. 18.
3. Метод удаления окислов азота из газов азотной кислоты. Пат. США, № 3044844. — «Official Gazette», 1962, т. 780, № 3, с. 947.
4. Выделение раствореных окислов азота из соединений, содержащих их. Пат. США, № 3044853. — «Official Gazette», 1962, т. 780, № 3, с. 950.
5. Способ удаления окислов азота из газовых смесей. Пат. США, № 3992508. — «Изобретения за рубежом», 1977, № 10, с. 20.
6. Способ очистки промышленных газовых смесей от окиси азота. Пат. Голландии, № 151261. — «Бюл. изобр.», 1962, № 20, с. 95.
7. Способ поглощения окислов азота. Авт. свид. СССР, № 197512. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки», 1967, № 13, с. 18.
8. Способ удаления окислов азота из отходящих газов при горении. Пат. США, № 3784478. — «Изобретения за рубежом», 1974, вып. 4, № 1, с. 42.
9. Способ очистки газов от окислов азота. Авт. свид. СССР, № 255911. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы и товарные знаки», 1969, № 34, с. 23.
10. Марченков В. Ф., Фадеев Е. И., Власов В. Ф. Тезисы докладов IX Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральным удобрениям. Ч. 2. Пермь, 1974, с. 75.
11. Белова Н. П., Марченков В. Ф., Торочешников Н. С., Леонов В. Г. Тезисы докладов X Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральным удобрениям. Днепропетровск, 1976, с. 182.
12. Чупалов В. С., Терещенко Л. Я., Панов В. П., Серов А. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов, вып. 1. Л., 1977, с. 123.
13. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Л., «Химия», 1970.
14. Белова Н. П., Марченков В. Ф., Торочешников Н. С. — «Изв. вузов. Химия и хим. технол.», 1976, т. XIX, № 11, с. 1789.

УДК 661.65+661.634.2

*Е. Б. Ярош, Б. А. Дмитревский, З. М. Головина* *

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ НА УСЛОВИЯ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ В УДОБРЕНИЯ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ

Вовлечение в кислотную переработку бедного фосфатного сырья — одна из основных задач в современной технологии минеральных удобрений. Пригодность фосфатного сырья для кислотной переработки определяется не только содержанием основного компонента — фосфорного ангидрида, но и содержанием примесей, а также фильтрующими свойствами твердых фаз.

Одним из рациональных путей переработки фосфоритов с высоким содержанием примесей (соединений полуторных окислов и магния) в сложные концентрированные удобрения является использование методов азотнокислотного разложения [1]. Это связано с пассивирующим действием азотной кислоты на минералы примесей фосфатного сырья, получением менее вязких пульп и растворов, чем при фосфорнокислотном разложении [3] и значительно меньшим влиянием примесей на кристаллизацию сульфата кальция при выделении последнего из азотнокислотных вытяжек [4].

На кафедре ТНВ ЛТИ им. Ленсовета разработан азотносернокислотный способ производства нитроаммофоски [2] с выделением кальция из азотнофосфорнокислотной вытяжки в виде полугидрата сульфата кальция.

В связи с тем, что промывные воды полностью возвращаются в процесс, количество их и концентрация определяют состав продукционной смеси азотной и фосфорной кислот.

Количество промывных вод зависит от размеров кристаллов фосфогипса и структуры нерастворимого осадка, получаемых при переработке различных видов фосфатного сырья. Крупные, хорошо фильтрующие кристаллы легко отмываются водой и промывными растворами.

Ниже приведены результаты исследования промывки фосфогипса, полученного при азотнокислотной переработке фосфоритов различных месторождений, состав которых приведен в табл. 1.

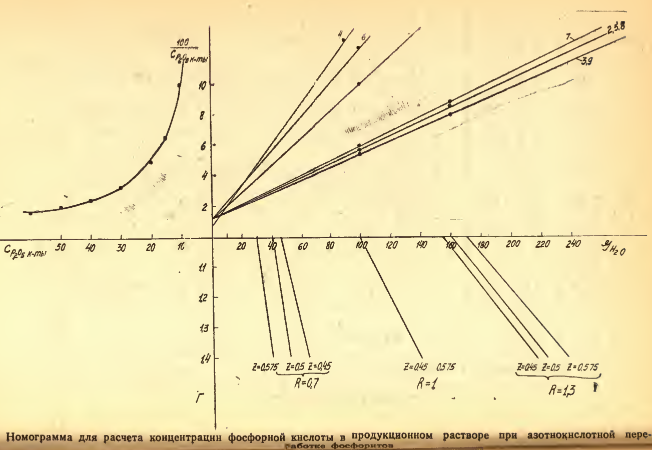
---

* Работа выполнена под научным руководством проф. Б. А. Копылева.

Таблица 1

**Химический состав фосфоритов**

| № п/п | Наименование месторождения | Содержание основных компонентов, мас. % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $P_2O_5$ | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | F | $CO_2$ | н.о. | $SiO_2$ |
| 1 | Каратау (руда) | 11,2 | 16,4 | 2,0 | 2,3 | 1,5 | 0,5 | 1,9 | 58,6 | 57,4 |
| 2 | „ „ | 22,0 | 23,2 | 1,8 | 1,85 | 1,3 | 1,9 | 3,5 | 28,0 | 26,0 |
| 3 | „ „ | 23,0 | 37,9 | 3,9 | 1,55 | 1,0 | 1,3 | 8,3 | 18,2 | 17,0 |
| 4 | „ „ | 8,9 | 34,3 | 2,3 | 2,65 | 1,8 | 0,8 | 17,9 | 17,0 | 16,5 |
| 5 | Кингисеппское (недообогащенная руда) | 21,5 | 37,2 | 4,9 | 1,3 | 0,32 | 1,4 | 11,9 | 16,0 | 15,2 |
| 6 | Кингисеппское (руда) | 6,4 | 10,4 | 1,3 | 2 | 2 | 0,7 | 3,5 | 76,5 | не опр. |
| 7 | Маарду (прокаленная руда 900°) | 26,8 | 41,0 | 1,7 | 0,38 | — | 0,8 | — | 20,8 | 19,5 |
| 8 | Егорьевский (прокаленная руда 900°) | 21,0 | 34,4 | 0,8 | 5,95 | 0,8 | 2,3 | — | 26,0 | 25,0 |
| 9 | Верхне-Камский (руда) | 23,2 | 39,0 | 1,3 | 4,7 | 1,0 | не опр. | 5,4 | 17,0 | не опр. |




Номограмма для расчета концентрации фосфорной кислоты в продукционном растворе при азотнокислотной переработке фосфоритов

Разложение фосфоритов проводили при температуре 60 °C циркулирующей смесью азотной и фосфорной кислот (16—18% $P_2O_5$ и 28—32% $HNO_3$, Ж:Т в пульпе от 6:1 до 14:1) по методике, описанной ранее [5]. После осаждения из полученной вытяжки ионов кальция серной кислотой и дополнительного перемешивания с целью снятия пересыщения и укрепления выделившихся кристаллов пульпу разделяли на воронке Бюхнера.

Фосфогипс промывали в условиях, имитирующих процесс отмывки осадка на заводском фильтре, т. е. поочередно закрепленными промывными водами и горячей водой (80 °C). После каждой промывки анализировали жидкую и твердую фазы на содержание основных компонентов известными методами [6]. Количество промывных вод брали к весу сухого фосфогипса: 0,7:1; 1:1; 1,3:1.

Результаты проведенного исследования позволили построить номограмму (рисунок), по которой можно определить концентрацию получаемой фосфорной кислоты в смеси с азотной (в пересчете на исходную) в зависимости от состава фосфорита, его гипсового числа (с учетом нерастворимого осадка), количества промывных вод и влажности фосфогипса.

Количество воды, вводимой в процесс с промывными водами, зависит от влажности фосфогипса и количества воды, подаваемой на его отмывку (на 100 г фосфорита):

$$\varphi'_{H_2O} = (K - Z)\,\varphi_{\text{вл. ф. г}}, \qquad (1)$$

где $\varphi_{\text{вл. ф. г}}$ — масса влажного фосфогипса, получаемая из 100 г фосфорита, г;

$K$ — масса промывных вод от массы влажного фосфогипса;

$Z$ — массовая доля жидкой фазы во влажном фосфогипсе.

Массовая доля жидкой фазы во влажном фосфогипсе

$$z = \frac{\varphi_{\text{ж. ф}}}{\varphi_{\text{вл. ф. г}}} = \frac{\varphi_{\text{ж. ф}}}{\varphi_{\text{ж. ф}} + \varphi_{\text{сух. ф. г}}}, \qquad (2)$$

где $\varphi_{\text{ж. ф}}$ — масса жидкой фазы в фосфогипсе, отсюда

$$\varphi_{\text{ж. ф}} = z\varphi_{\text{ж. ф}} + z\varphi_{\text{сух. ф. г}}; \qquad (3)$$

$$\varphi_{\text{ж. ф}} = \frac{z}{1 - z}\,\varphi_{\text{сух. ф. г}}. \qquad (4)$$

Масса влажного фосфогипса

$$\varphi_{\text{вл. ф. г}} = \varphi_{\text{сух. ф. г}} + \varphi_{\text{ж. ф}} = \varphi_{\text{сух. ф. г}}\left(1 + \frac{z}{1 - z}\right). \qquad (5)$$

Выражая массу сухого фосфогипса через гипсовое число, получаем

$$\varphi_{\text{вл. ф. г}} = \left(1 + \frac{z}{1-z}\right) 100\text{Г} = \frac{1}{1-z} 100\text{Г}, \qquad (6)$$

где Г — гипсовое число.

Подставив это выражение в уравнение (1), получим

$$\varphi'_{H_2O} = \frac{K-z}{1-z} 100\text{Г}. \qquad (7)$$

Концентрация фосфорной кислоты в смеси азотной и фосфорной кислот в пересчете на исходную фосфорную кислоту в зависимости от $\varphi'_{H_2O}$ и состава фосфорита

$$C_{P_2O_5\,\text{к-ты}} = \frac{C_{P_2O_5\,\text{к-ты}}\,100}{C_{P_2O_5\,\text{ф-та}}\,1{,}38 - C_{CaO\,\text{ф-та}}\,0{,}16 + \varphi'_{H_2O}}, \qquad (8)$$

где $C_{P_2O_5\,\text{ф-та}}$ — содержание $P_2O_5$ в фосфорите, %;

$C_{CaO\,\text{ф-та}}$ — содержание CaO в фосфорите, %;

0,16 — количество кристаллизационной воды в $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$;

1,38 — массовое отношение $2H_3PO_4/P_2O_5$.

Из этого уравнения определяем соотношение

$$\frac{100}{C_{P_2O_5\,\text{к-ты}}} = \frac{C_{P_2O_5\,\text{ф-та}}\,1{,}38 - C_{CaO}\,0{,}16}{C_{P_2O_5\,\text{ф-та}}} + \frac{\varphi'_{H_2O}}{C_{P_2O_5\,\text{ф-та}}} = A + \frac{\varphi'_{H_2O}}{a}, \qquad (9)$$

т. е. эта зависимость изображается прямой линией.

В номограмме представлена зависимость $\varphi'_{H_2O} = f(\text{Г})$:

$$\frac{100}{C_{P_2O_5\,\text{к-ты}}} = f(\varphi_{H_2O}) \text{ и } C_{P_2O_5\,\text{к-ты}} = f\left(\frac{100}{C_{P_2O_5\,\text{к-ты}}}\right),$$

где $\varphi'_{H_2O}$ — количество воды, вводимой на экстракцию с промывной водой;

Г — гипсовое число (расчетная величина);

$C_{P_2O_5\,\text{к-ты}}$ — концентрация фосфорной кислоты в смеси с азотной.

Например, (см. рисунок) для фосфорита № 3 (гипсовое число 1,14) при отмывке фосфогипса промывными водами, взятыми в количестве 0,7 от веса сухого фосфогипса ($K=0{,}7$), при влажности фосфогипса $z=0{,}575$ количество воды, вводимой в процесс с промывными водами ($\varphi'_{H_2O}$), равно 33 г (100 г фосфорита).

Этому количеству воды соответствует концентрация фосфорной кислоты в продукционном растворе (в пересчете на исходную), равная 41% $P_2O_5$.

В табл. 2 приведена расчетная концентрация фосфорной кислоты в смеси с азотной, полученной при азотносернокислотной переработке вышеназванных фосфоритов. Эти данные подтверждены опытами на пилотной установке непрерывного действия. Установлено, что из различных образцов руды месторождений Каратау (кремнистых и карбонатных) и недообогащенных фосфоритов Кингисеппского месторождения, содержащих от 21,5 до 23% $P_2O_5$, может быть получена в качестве полупродукта смесь азотной и фосфорной кислот, эквивалентная по концентрации смешанному раствору из 50%-ной азотной кислоты и 38—41%-ной по $P_2O_5$ фосфорной кислоты (см. табл. 2). Степень использования сырья при этом достигает 98%.

Таблица 2

**Расчетная концентрация фосфорной кислоты (в пересчете на исходную) в смеси с 50%-ной азотной кислотой (Ж : Т = 6 : 1)**

| № п/п | Наимеиование месторождеиия | Гипсовое число | Количество фосфогипса иа 1 т $P_2O_5$ сырья | Концентрация фосфориой кислоты в продукциоиной смеси кислот (% $P_2O_5$ в пересчете иа исходиую) в зависимости от количества промывиых вод (г иа 100 г сух. фосфогипса) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 70 | 100 | 130 |
| 1 | Каратау | 1,02 | 9,1 | 27 | 10 | 10 |
| 2 | " | 1,14 | 5,2 | 38 | 16 | 11 |
| 3 | " | 1,14 | 5,0 | 41,0 | 18 | 11 |
| 4 | " | 1,06 | 12,0 | 21,0 | 10 | 10 |
| 5 | Киигисеппское | 1,1 | 5,1 | 38 | 16 | 10,5 |
| 6 | " | 1,13 | 17,7 | 18 | 10 | 10 |
| 7 | Маарду | 1,27 | 4,7 | 35 | 12 | 10 |
| 8 | Егорьевское | 1,23 | 5,9 | 30 | 14,5 | 10 |
| 9 | Верхие-Камское | 1,19 | 5,1 | 32 | 16 | 10 |

Изменение Ж : Т в пульпе от 6 : 1 до 14 : 1 способствует получению более крупных, хорошо фильтрующих осадков с меньшим содержанием жидкой фазы. Поэтому при одинаковом количестве промывных вод концентрация фосфорной кислоты в смеси уменьшается за счет меньшего отвода жидкой фазы с влажным фосфогипсом. Повышение количества воды на промывку фосфогипса от 70 до 130 г на 100 г

сухого осадка приводит к снижению концентрации фосфорной кислоты в смеси приблизительно вдвое.

Для большинства исследованных образцов фосфоритов достаточно высокая степень отмывки (98—99%) достигается при использовании промывных вод в количестве 70 г на 100 г сухого фосфогипса.

Однако фосфориты № 1, 4, 6 нецелесообразно перерабатывать на смесь азотной и фосфорной кислот, несмотря на получение достаточно концентрированных растворов (фосфорная кислота в смеси в пересчете на исходные растворы имеет концентрацию 18—27% $P_2O_5$) из сырья, содержащего всего 6—11% $P_2O_5$ (забалансовые руды) из-за большого количества отбросного фосфогипса — соответственно 9—18 т на 1 т $P_2O_5$ сырья (см. табл. 2).

**Литература**

1. Техиологня мииеральиых удобреиий (Новые путн получения). Сб. трудов под ред. М. Е. Позииа, Б. А. Копылева. Изд. ЛТИ, 1973, № 4, с. 43—63.
2. Чепелевецкий М. Л., Рубннова С. С. — В ки.: Тр. НИУИФ, 1937, вып. 137, с. 66—68.
3. Позии М. Е. н др. Тезнсы докладов X Всесоюзиой научиой межвузовской конференцин по технологни иеоргаиических веществ н мииеральных удобреиий. Диепропетровск, 1976, с. 132—133.
4. Ярош Е. Б., Копылев Б. А., Дмитревский Б. А.— В кн.: Техиология мииеральных удобрений. Сб. трудов ЛТИ, вып. 5. Л., 1976, с. 29—34.
5. Ярош Е. Б., Дмнтревский Б. А., Познн М. Е. и др.— «Химическая промышлеиность», 1973, № 4, с. 42—43.
6. Гиизбург Э. Н., Мельииков В. И. Методы расчета основных технологическнх параметров леиточного вакуум-фнльтра. — В кн.: Тр. НИУИФ. М., 1961.

УДК 661.632

*Г. А. Морозова, Б. А. Дмитревский, Б. А. Копылев*

## ОСОБЕННОСТИ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КАРАТАУСКИХ ФОСФОРИТОВ

Азотнокислотные методы переработки менее чувствительны по сравнению с сернокислотной экстракцией к качеству и постоянству состава исходного фосфатного сырья и позволяют в одном технологическом процессе совместить разложение фосфатсодержащего минерала с получением комплекс-

ного удобрения, содержащего несколько питательных элементов [1—4].

Особый интерес представляет для отечественной промышленности метод с вымораживанием нитрата кальция, так как он позволяет обеспечить комплексное использование фосфатного сырья при практически полном отсутствии отходов [5, 6].

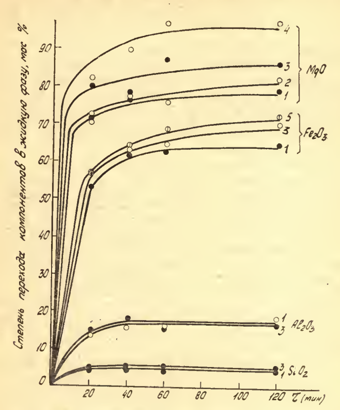
Имеющиеся сведения о скорости растворения основных минералов, содержащихся в фосфоритах Каратау, не позволяют с достаточной полнотой сделать заключение о целесообразных путях их переработки и, в частности, о путях переработки рядовых фосфатных руд этого месторождения.

В соответствии с этим целью данной работы было изучение особенностей азотнокислотного разложения рядовых каратауских фосфоритов.

Исследование влияния концентрации и нормы азотной кислоты, продолжительности контакта фаз и температуры на степень перехода основных компонентов фосфатного сырья в жидкую фазу проводили на образце фосфорита месторождения Чулактау следующего состава (мас. %): 35,2 $CaO$, 23,7 $P_2O_5$, 3,3 $MgO$, 1,2 $Fe_2O_3$, 0,3 $Al_2O_3$, 18,4 $SiO_2$, 6,1 $CO_2$ и 21,8 нерастворимого остатка. Опыты проводили в периодических условиях. Фосфорит разлагали азотной кислотой в стеклянном реакторе с мешалкой при интенсивном перемешивании, чтобы сбить обильно образующуюся пену. Через определенные промежутки времени отбирали пробы пульпы для анализа на $P_2O_5$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$ и $SiO_2$ дифференциальным фотометрическим методом и $CaO$ и $MgO$ комплексонометрическим методом.

Как показали результаты исследования, разложение рядовой каратауской руды азотной кислотой концентрации 46—56% $HNO_3$ при норме 110 и 130% от стехиометрического количества (в расчете на $CaO$ в сырье) протекает достаточно интенсивно уже при 40—50 °C. Зернистая и оолитово-зернистая структура этих фосфоритов, а также наличие в них карбонатов способствует быстрому разрушению фосфатного зерна. Степень извлечения $P_2O_5$ и $CaO$ из фосфорита в исследуемом диапазоне концентраций и норм азотной кислоты через 40—60 мин составляет 99—100%. С повышением концентрации азотной кислоты от 46,3 до 56,2% $HNO_3$ степень извлечения в жидкую фазу магнийсодержащих минералов возрастает (рис. 1). При 50 °C и норме кислоты 130% от стехиометрии (в расчете на $CaO$) в течение 20 мин степень извле-

чення MgO в раствор в изучаемом интервале концентраций изменяется соответственно с 71,2 до 79,9%. С удлинением времени реакцин до 120 мин переход MgO в жндкую фазу достнгает 80,8 и 86,5% соответственно.




Рнс. 1. Влияние длнтельности процесса и концентрацин азотной кислоты на степень извлечення прнмесей нз фосфорнта в раствор (норма кислоты 130% от стехнометрин, температура — 50 °С). Концентрацня $HNO_3$ (мас. %): *1* — 46,4; *2* — 49,8; *3* — 53,9; *4* — 56,2

Изменение нормы кислоты в днапазоне 110—130% не оказывает существенного влняния на нзвлечение MgO из фосфорнта в раствор.

С повышением концентрации азотной кнслоты и продолжительностн контакта фаз увелнчивается и степень перехо-

да в раствор соедииеиий железа. Так, при разложеиии фосфорита кислотой, содержащей 46,3% $HNO_3$ при норме 130%, степень извлечения $Fe_2O_3$ в течение первых 20 мии составляет 36,9%, а через 60 мии достигает 46,3%. С повышеиием концентрации кислоты, иапример до 56,2%, извлечение $Fe_2O_3$ в жидкую фазу тоже растет и за те же промежутки времени составляет соответствеиио 55,9% и 69%. Увеличение длительности контакта фаз до 2 ч повышает степень перехода $Fe_2O_3$ в раствор до 72,3%.

Степень перехода окиси алюминия для данного образца фосфорита с повышением концентрации азотной кислоты с 49,8 до 56,9% $HNO_3$ изменяется незначительно на 1—2% и составляет 17—19%.

При 50 °С извлечение $SiO_2$ в жидкую фазу в течение первых 20 мин разложения фосфорита азотной кислотой в диапазоне концентраций от 46,3 до 60,3% $HNO_3$ и норме 130% от стехиометрической составляет 5—6%. С удлинением времени реакции до 2 ч содержание $SiO_2$ в растворе немного падает иезависимо от температуры, концентрации и иормы азотной кислоты, что, вероятно, связаио с частичной коагуляцией $SiO_2$ в процессе разложеиия.

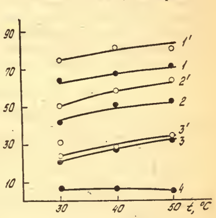


Рис. 2. Влияиие температуры процесса разложеиия иа степеиь перехода примесей в раствор при разложеиии образца каратауского фосфорита азотиой кислотой, содержащей 46,5% $HNO_3$ при иорме 130% от стехиометрии: *1*, *2*, *3*, *4* — изохроиы 20 мии; *1'*, *2'*, *3'*, *4'* — изохроиы 120 мин.

На рис. 2 показано влияиие температуры иа степеиь извлечения примесей в раствор при разложеиии фосфорита азотной кислотой, содержащей 46,3% $HNO_3$, взятой в количестве 130% от стехиометрической иормы. Время разложения — 20 мии и 2 ч.

С повышеиием температуры степеиь перехода MgO и $R_2O_3$ в раствор увеличивается. Аналогичиая зависимость иаблюдается для всех рассмотреиных концентраций азотиой кислоты.

Полученные экспериментальные данные показывают, что степень перехода примесей ($MgO$ и $R_2O_3$) фосфатного сырья зависит от концентрации исходной азотной кислоты и температуры процесса и в значительной степени определяется продолжительностью взаимодействия исходных компонентов.

Сократив продолжительность процесса разложения фосфорита азотной кислотой до 30—40 мин при 40—45 °С, возможно ограничить переход этих примесей в раствор при практически полном извлечении $P_2O_5$ и $CaO$ в жидкую фазу, что, несомненно, положительно отразится на качестве готового продукта, а именно на содержании $P_2O_{5общ}$ и $P_2O_{5усв}$.

### Литература


1. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент, «ФАН», 1976, т. 1, с. 367.
2. Переработка фосфоритов Каратау. Сб. под ред. М. Е. Позина, Б. А. Копылева, В. Н. Белова и В. А. Ершова. Л., «Химия», 1975, с. 272.
3. Тр. НИУИФ, вып. 147, 1940, с. 24—26, 32—33.
4. Ярош Е. Б. Автореф. канд. дис. ЛТИ, 1974.
5. Методы азотнокислотной переработки фосфатного сырья в сложные удобрения. Обзорная информация НИИТЭХИМ. НИУИФ, 1977. Серия: минеральные удобрения и серная кислота.
6. Соколовский А. А., Тобелко И. Л. Тезисы докладов IX Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ. Пермь, 1977, с. 38—39.


УДК 622.364.1:631.89

*Б. А. Копылев, А. С. Ахметов, Л. И. Акимов*

## ФАЗОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФАТОВ

При производстве сложных удобрений по азотнокислотному методу фтор фосфатного сырья почти полностью переходит в конечный продукт, что недопустимо в экономическом и экологическом отношениях.

Изучению распределения фтора по фазам на отдельных стадиях процесса получения удобрений из фосфатов азотнокислотным методом уделялось недостаточно внимания.

Имеющиеся в литературе [1—3] сведения о выделении фтора в газовую и жидкую фазы применительно к получению азотнокислотной вытяжки фосфатного сырья неоднозначны.

Ниже приводятся результаты исследования фазового распределения соединеиий фтора в процессе получения как азотиой вытяжки, так и вымораживания из нее нитрата кальция. Распределеиие фтора иа стадии разложеиия апатита азотнокислотиой кислотой изучали с использоваиием метода математического планироваиия в диапазоие температур от 50 до 80 °С, иорме азотиой кислоты ($N_{HNO_3}$) от 100 до 120%, коицеитрации азотиой кислоты ($C_{HNO_3}$) от 50 до 58%.

Результаты исследования представлены уравнеииями регрессии, адекватно описывающими степеиь выделеиия фтора в жидкую фазу ($Y_{ж. ф}$), твердую фазу ($Y_{тв}$) и газовую фазу ($Y_{г. ф}$):

$$Y_{ж. ф} = 89{,}8 + 0{,}094(t - 65) + 0{,}085(N - 110);$$

$$Y_{тв. ф} = 7{,}7 - 0{,}15(t - 65) - 0{,}098(N - 110);$$

$$Y_{г. ф} = 2{,}5 + 0{,}056(t - 65) + 0{,}014(N - 110).$$

Таблица 1

**Влияиие нормы азотиой кислоты иа распределение фтора (при температуре 50 °С и коицеитрации $HNO_3$ 58%)**

| Норма азотной кислты, % | Степень выделення фтора, % | | |
|---|---|---|---|
| | жидкая фаза | твердая фаза | газовая фаза |
| 100 | 88,48 | 10,93 | 1,52 |
| 110 | 89,33 | 9,95 | 1,66 |
| 120 | 90,10 | 8,97 | 1,80 |

Приведенные в табл. 1 значеиия свидетельствуют о незначительном влиянии при разложении апатита при 50 °С нормы азотиой кислоты коицеитрации 58% $HNO_3$ в пределах 100—120% иа фазовое распределение фтора.

При этом выделяется в газовую фазу 1,5—1,8%, в твердую фазу — 8,9—10,9% и в жидкую фазу 88—90,1% фтора, содержащегося в апатите.

Повышеиие температуры разложеиия от 50 до 80 °С приводит, в осиовном, к иекоторому увеличеиию степени перехода фтора в газовую фазу и умеиьшению его содержания в твердой фазе практически при одной и той же степени перехода фтора в жидкую фазу (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние температуры на выделение фтора при азотнокислотном разложении апатита**
**($C_{HNO_3}=54\%$, $N_{HNO_3}=120\%$)**

| Температура, °С | Степень выделения фтора, % | | |
|---|---|---|---|
| | жидкая фаза | твердая фаза | газовая фаза |
| 50 | 90,1 | 8,9 | 1,8 |
| 60 | 90,6 | 7,45 | 2,2 |
| 70 | 91,2 | 5,9 | 2,7 |
| 80 | 92,0 | 4,4 | 3,3 |

При изучении выделения соединений фтора в процессе кристаллизации нитрата кальция исследовано влияние концентрации азотной кислоты, использованной при разложении апатита (т. е. концентрации образующейся вытяжки), и температуры.

Таблица 3

**Распределение фтора на стадии кристаллизации нитрата кальция в зависимости от концентрации азотной кислоты, применяемой для разложения апатита**
($t_{разл}=50$ °С, $N_{HNO_3}=120\%$, $t_{кр}=-15$ °С)

| Концентрация $HNO_3$, использованной для разложения апатита | Состав азотнокислотной вытяжки до вымораживания нитрата кальция, % | | | Состав азотнокислотной вытяжки после вымораживания нитрата кальция, % | | | Степень вымораживания нитрата кальция, % | Степень осаждения фтора, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CaO | $P_2O_5$ | F | CaO | $P_2O_5$ | F | | |
| 46 | 8,9 | 8,1 | 0,74 | 15,1 | 5,9 | 0,88 | 57,1 | 26,4 |
| 50 | 9,8 | 8,4 | 0,74 | 17,9 | 3,6 | 0,84 | 76,6 | 42,0 |
| 54 | 12,1 | 8,8 | 0,73 | 25,9 | 2,8 | 0,85 | 85,1 | 59,0 |
| 58 | 13,9 | 10,25 | 0,81 | 26,9 | 2,55 | 0,77 | 90,1 | 64,0 |

Как видно из табл. 3, с увеличением концентрации азотной кислоты, используемой для разложения апатита, с 46 до 58% $HNO_3$ степень осаждения соединений фтора в процессе кристаллизации нитрата кальция при —15 °С повышается от 26,4 до 64,1%, что связано с уменьшением растворимости кремнефторида кальция в азотнофосфорнокислотных растворах.

С понижением температуры кристаллизации с 20 до —15 °С степень осаждения соединений фтора из азотнокислотной вытяжки апатита, полученной с применением азотной кислоты концентрации 58% $HNO_3$, повышается с 37,5 до 64,1% (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние температуры на осаждение фтора совместно с нитратом кальция из азотнокислотной вытяжки апатита**
(условия стадии разложения: $C_{HNO_3}$ — 58%, $N_{HNO_3}$ = 120%, $t_{разл}$ = 50 °С)

| Температура, °С | Состав азотнокислотной вытяжки после вымораживания нитрата кальция, % | | | Соотношение $F : P_2O_5$ | Степень вымораживания нитрата кальция, % | Степень осаждения фтора, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_2O_5$ | CaO | F | | | |
| 20 | 13,2 | 6,5 | 0,66 | 0,05 | 61,5 | 37,5 |
| 15 | 16,7 | 6,2 | 0,76 | 0,046 | 71,5 | 42,5 |
| 10 | 17,4 | 5,9 | 0,76 | 0,043 | 74,8 | 43,9 |
| 0 | 21,3 | 4,21 | 0,73 | 0,034 | 84,2 | 57,0 |
| —15 | 26,9 | 2,55 | 0,77 | 0,029 | 90,1 | 64,1 |

При этом концентрация фтора в растворах, полученных после вымораживания нитрата кальция при 20 °С, меньше, чем при меньших температурах. Это объясняется, по-видимому, тем, что растворимость кремнефторида кальция зависит не только от температуры, но также от концентрации фосфорной кислоты и нитрата кальция в растворе. Но соотношение в растворе $F : P_2O_5$ тем меньше, чем ниже температура кристаллизации нитрата кальция.

Так, при 20 °С соотношение $F : P_2O_5$ равно 0,05 (степень осаждения фтора 37,5%), а при —15 °С — 0,029 (степень осаждения фтора 64,1%).

Таким образом, вымораживанием из азотнокислотной вытяжки нитрата кальция при —15 °С возможно одновременно без расхода дополнительных осадительных реагентов выделить в твердую фазу в виде кремнефторида кальция более 60% фтора, содержащегося в исходной азотнокислотной вытяжке апатита.

Однако, вследствие трудности разделения твердой смеси фтористых соединений и нитрата кальция, по-видимому, целесообразно при азотнокислотной переработке фосфатов с вымораживанием нитрата кальция выделять фтористые соединения из азотнокислотной вытяжки до вымораживания

нитрата кальция. В этом случае исключаются потери фтора с осадком нитрата кальция, создаются благоприятные условия для фильтрации и дальнейшей переработки нитрата кальция.

### Литература

1. Марголис Ф. Г., Уманяиц Т. П. Производство комплексных удобрений. М., «Химия», 1968, с. 127.
2. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. 1976, с. 284.
3. Поляк А. М. Азотнокислотная переработка апатита с получением дикальцийфосфата и нитрата кальция. — ЖПХ, 1937, т. XIV, вып. 11—12.

УДК 622.364.1; 631.89

*О. И. Захарченко, А. С. Ахметов, В. Е. Сукманов* *

## О ВЫДЕЛЕНИИ ФТОРА В ПРОИЗВОДСТВЕ УДОБРЕНИЙ АЗОТНОКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ С ВЫМОРАЖИВАНИЕМ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

При получении сложных удобрений по азотнокислотному способу фтор фосфатного сырья не утилизируется и почти полностью (75—90%) переходит в конечный продукт, что недопустимо в экономическом и экологическом отношениях и приводит к ухудшению качества удобрений. В связи с намечающимся строительством ряда цехов сложных удобрений по азотнокислотному методу с вымораживанием нитрата кальция при низких температурах представляет интерес исследование различных путей выделения фтористых соединений из азотнофосфорнокислотных растворов как в твердую, так и в газовую фазу. Имеющиеся в литературе данные по выделению фтора в твердую фазу относятся в основном к температурам около 20 °С и выше.

В соответствии с этим задачей исследования явилось изучение растворимости кремнефторидов щелочных металлов при низких температурах растворов, образующихся при азотнокислотной переработке фосфатов, с вымораживанием нитрата кальция.

---

* Работа выполнена под руководством проф. Б. А. Копылева и ст. препод. Б. А. Дмитревского.

Опыты проводили изотермическим методом [1]. Для проверки методики эксперимента и сравнения с литературными данными в первой серии опытов изучали растворимость кремнефторида натрия в воде и в фосфорной кислоте при температурах 5, 20, 50 °C. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с литературными данными [2—4].

Растворимость кремнефторида натрия в водных растворах азотной кислоты изучали в пределах концентраций от 20 до 60% $HNO_3$ при температурах — 10,0; 0; 10,0; 20,0 °C. Из полученных данных (табл. 1) видно, что при всех изученных температурах растворимость $Na_2SiF_6$ с увеличением концентрации азотной кислоты уменьшается. Например, при 20 °C с увеличением концентрации азотной кислоты от 20 до 60% $HNO_3$ растворимость $Na_2SiF_6$ уменьшается от 1,16 до 0,43%. С понижением температуры от 20 до —10 °C растворимость $Na_2SiF_6$ при концентрации азотной кислоты 20% уменьшается от 1,16 до 0,40%.

В смеси азотной и фосфорной кислот с понижением температуры растворимость кремнефторида натрия также уменьшается. Понижение температуры от 20 до —10 °C при концентрации смеси кислот 30% и отношении $HNO_3:H_3PO_4=$ $=0,5:1$ приводит к уменьшению растворимости $Na_2SiF_6$ от 0,76 до 0,140%. Растворимость $K_2SiF_6$ в смеси азотной и фосфорной кислот с общей концентрацией от 20 до 60% (соотношение $HNO_3:H_3PO_4=0,5:1$) исследована при температурах —10; 0; 10; 20 °C. Установлено, что с понижением температуры от 20 до —10 °C растворимость $K_2SiF_6$ в смеси кислот с концентрацией 30% уменьшается от 0,54 до 0,08%. Растворимость $K_2SiF_6$ в изученном интервале температур от —10 до 20 °C значительно меньше растворимости $Na_2SiF_6$. Так, при —10 °C и концентрации смеси кислот 30% растворимость $Na_2SiF_6$ равна 0,14%, а $K_2SiF_6$ — 0,08%. Данные проведенного экспериментального исследования свидетельствуют о том, что растворимость кремнефторидов натрия и калия имеет (в изученном диапазоне параметров) наименьшее значение при более низкой температуре и высокой концентрации смеси кислот.

Технологическое исследование выделения фтористых соединений в виде кремнефторида натрия из искусственных азотнофосфорнокислотных растворов кальцинированной содой изучали с применением математического планирования эксперимента в диапазоне температур ($t$) от —10 до 20 °C при продолжительности процесса (τ) 30—60 мин, при норме

Таблица 1

**Влияние концентрации азотной, смеси азотной и фосфорной кислот и температуры на растворимость кремнефторидов натрия и калия**

| Температура, °C | Концентрация азотной кислоты, % | | | | | Концентрация смеси азотной и фосфорной кислот с массовым соотношением 0,5 : 1% | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 20 | | 30 | | 40 | | 50 | | 60 | |
| | Содержание $Na_2SiF_6$ в растворе, % | | | | | Содержание соли в растворе, % | | | | | | | | | |
| | | | | | | $Na_2SiF_6$ | $K_2SiF_6$ | $Na_2SiF_6$ | $K_2SiF_6$ | $Na_2SiF_6$ | $K_2SiF_6$ | $Na_2SiF_6$ | $K_2SiF_6$ | $Na_2SiF_6$ | $K_2SiF_6$ |
| 20 | 1,16 | 0,97 | 0,81 | 0,57 | 0,43 | 0,96 | 0,68 | 0,76 | 0,54 | 0,61 | 0,52 | 0,41 | 0,48 | 0,28 | 0,36 |
| 10 | 0,95 | 0,91 | 0,76 | 0,51 | 0,42 | 0,93 | — | 0,72 | 0,27 | 0,36 | 0,3 | 0,36 | — | 0,25 | 0,22 |
| 0 | 0,76 | 0,73 | 0,64 | 0,46 | 0,39 | 0,76 | 0,34 | 0,61 | — | 0,39 | 0,23 | 0,4 | 0,19 | 0,18 | 0,1 |
| —10 | 0,40 | 0,38 | 0,35 | 0,27 | 0,22 | 0,16 | — | 0,14 | 0,08 | 0,11 | — | 0,11 | — | 0,08 | 0,06 |

($H_{Na_2CO_3}$) осадителя от 100 до 300% от стехиометрии, концентрации ($C_{HNO_3+H_3PO_4}$) от 30 до 60%. Исходное содержание фтора в растворе составляло 1,48%. По результатам исследования выведено уравнение регрессии, адекватно описывающее степень осаждения ($Y_{Na_2SiF_6}$) кремнефторида натрия из смеси азотной и фосфорной кислот с соотношением $HNO_3 : H_3PO_4 = 0,5 : 1$:

$$I_{Na_2SiF_6} = 80,95 - 0,264\,(t - 5) + 0,48\,(H_{Na_2CO_3} - 200) + \\ + 0,73\,(C_{HNO_3+H_3PO_4} - 45).$$

Оптимальным условием осаждения кремнефторида натрия с точки зрения более полного его выделения в изученном интервале варьирования переменных являются: температура —10 °С, норма осадителя — 300% и концентрация смеси кислот ($HNO_3 + H_3PO_4$) — 60%. При этом степень осаждения фтора в виде $Na_2SiF_6$ составляет 90,8%.

Опытами по осаждению фтора солями натрия и калия из реальных азотнокислотных вытяжек, полученных разложением апатита 58%-ной азотной кислотой с нормой 120% и температуре 50 °С с выделением нитрата кальция на 0; 60; 90%, установлено, что без отделения нитрата кальция при температуре 30 °С и норме осадителя 200% можно осадить солями натрия 78,4%, а солями калия — 18,3% фтора, содержащегося в растворе. При этих же условиях из азотнофосфорнокислотного раствора, полученного после вымораживания нитрата кальция на 90%, можно осадить солями натрия до 87,4%, а солями калия до 90,2% фтора, содержащегося в растворе.

Наряду с осаждением фтора в твердую фазу изучена возможность выделения фтора в газовую фазу из пульпы и растворов, образующихся на различных стадиях производства сложных удобрений азотнокислотным методом. Установлено, что на первой стадии при разложении апатита 47%-ной азотной кислотой при норме 110% (от стехиометрического количества в расчете на CaO) в течение 40 мин с повышением температуры от 40 до 80 °С степень выделения фтора в газовую фазу увеличивается от 0,65 до 1,3%. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [5].

С повышением концентрации азотной кислоты от 45 до 60% степень выделения фтористых соединений в газовую фазу увеличивается в 1,5 раза и достигает 3—4% от общего содержания фтора в фосфатном сырье. Повышение температу-

ры от 100 до 120 °С приводит к увеличению степени выделения фтористых соединений в газовую фазу. В этих условиях в присутствии до 2% активированной двуокиси кремния степень выделения фтористых соединений увеличивается до 85%. При этом в газовую фазу одновременно с фтором выделяется около 10% азотной кислоты от общего количества, взятого на разложение апатита. Проведение первой стадии при 100—120 °С связано с высокой агрессивностью среды при температурах кипения растворов и трудностью отделения фтористых газов от паров азотной кислоты и окислов азота.

В специальной серии опытов изучали выделение фтора из аммонизированного азотнофосфорнокислотного раствора, полученного после разложения апатита и отделения нитрата кальция методом вымораживания.

Результаты опытов, приведенные в табл. 2, показывают, что при упарке аммонизированной азотнокислотной вытяжки до pH=1 в газовую фазу выделяется 22% фтора, а при упарке пульпы до pH=2 степень выделения фтора составляет 36%. При тех же условиях (pH=2) при добавлении к пульпе активной окиси кремния степень отгонки фтора увеличивается практически вдвое и достигает 63%. Упарка частично нейтрализованной пульпы позволяет избежать загрязнения фтористых газов парами азотной кислоты и окислами азота. Полученный готовый продукт (нитроаммофоска) содержит 0,2—0,4% фтора, т. е. в 4—6 раз меньше, чем в продукте, получаемом по известному методу.

Таблица 2

**Зависимость степени выделения фтора в газовую фазу от количества вводимого $SiO_2$ и значения pH среды**

| АКВ | Значение pH | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 2,5 | 3 | 4 |
| Степень отгонки: | | | | | |
| без добавки $SiO_2$ | 22,5 | 36 | 32 | 28 | 25,5 |
| с добавкой 2% $SiO_2$ от массы пульпы | 42 | 63 | 55 | 39 | — |

Таким образом, в результате проведенного исследования получены данные о растворимости кремнефторидов натрия и

калия в смешанных растворах азотной и фосфорной кислот и условия осаждения фтора при пониженных температурах в твердую фазу.

Показана возможность выделения значительного количества фтора (до 70%) в газовую фазу в условиях наименьшей агрессивности среды.

#### Литература


1. Бергман А. Г., Лужная Н. П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлоридсульфатного типа. М., Изд-во АН СССР, 1951.
2. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956.
3. Morris D. D., Sutherland B. P., Wright C. N. — «Can. Chem.», 1937, vol. 21, p. 273.
4. Caillat R. — «Ann. Chim.», Bd. 11, № 20, p. 390.
5. Поляк А. М. — ЖПХ, 1937, т. XIV, № 11—12, с. 807.


УДК 631.893.12

*Б. А. Дмитревский, В. Е. Сукманов, Е. Б. Ярош, О. Н. Коломыцева, Б. А. Копылев*

## ОБ АММОНИЗАЦИИ АЗОТНОФОСФАТНЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

При азотнокислотной переработке апатита, железо- и магнийсодержащих фосфоритов в раствор извлекается в 2—3 раза меньше примесей, чем при серно- и фосфорнокислотном разложении фосфатного сырья [1]. Это связано с пассивирующим действием азотной кислоты на минералы примесей фосфатного сырья [2]. Полученные растворы могут быть практически полностью очищены от соединений железа, алюминия и фтора в процессе аммонизации и использованы для получения высококонцентрированных обесфторенных удобрений или кормовых продуктов. Сведения о составе жидкой и твердой фаз, образующихся в процессе аммонизации азотнофосфатных растворов, весьма ограничены и противоречивы [3, 4].

Нами исследован процесс аммонизации азотнокислотных вытяжек апатита и фосфоритов различных месторождений после вымораживания из них $\sim 90\%$ нитрата кальция. Состав использованного сырья представлен в таблице.

**Химический состав фосфатного сырья**

| Фосфатное сырье | Содержание основных компонентов, мас. % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $P_2O_5$ | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ | F | Нераст. остаток |
| Апатит | 39,4 | 50 | — | 1,4 | 0,75 | 2,8 | — |
| Егорьевский фосфорит | 24,8 | 37,9 | — | 4,4 | 3,1 | 1,3 | 15,0 |
| Вятский фосфорит | 25,4 | 40,2 | — | 3,5 | 2,4 | 1,8 | 16,2 |
| Фосфорит Каратау | 18,7 | 34,0 | 2,8 | 1,8 | 1,5 | 1,5 | — |

Растворы для аммонизации готовили разложением сырья 54%-ной азотной кислотой (120% от стехиометрии) с последующим выделением нитрата кальция охлаждением, обесфториванием раствора содой и смешением с 40%-ным раствором нитрата аммония для предотвращения кристаллизации моноаммонийфосфата.

Ниже приведены результаты лабораторных исследований, имевших целью определение степени перехода в твердую фазу фосфатного ангидрида, соединений кальция, магния, железа и фтора (рис. 1).

Аммонизацию растворов проводили при температуре 70 °С в цилиндрическом реакторе с пропеллерной мешалкой. Полученные пульпы разделяли на фильтре Шотта № 2 при разрежении 80 кПа (600 мм рт. ст.) и постоянном объеме пульпы. Твердые фазы идентифицировали рентгенографическими и ИК-спектроскопическими методами.

При аммонизации азотнофосфатных растворов, полученных при переработке апатита и фосфоритов, степень перехода фосфатного ангидрида в твердую фазу различна (см. рис. 1, *а*). При нейтрализации аммиаком азотнокислотных вытяжек, полученных из железистых фосфоритов, фосфорангидрид выделяется в осадок в ощутимых количествах уже при pH 1,0—1,5. Это связано с кристаллизацией основной массы фосфатов полуторных окислов, которых в растворе в 3 раза больше, чем в азотнофосфатном растворе апатита. При повышении pH пульпы более 2,0 начинается кристаллизация дикальцийфосфата (см. рис. 1, *б*), на что указывает увеличение степени перехода в твердую фазу наряду с $P_2O_5$ также CaO. Основное количество осадка дикальцийфосфата выделяется при pH выше 2,5.

При аммонизации азотнофосфатного раствора, полученного при переработке Егорьевского фосфорита, до pH 2,5 съем влажного неотмытого осадка с фильтра составляет 600 кг/м²ч, что связано с выделением в твердую фазу крупнокристаллического осадка дикальцийфосфата.

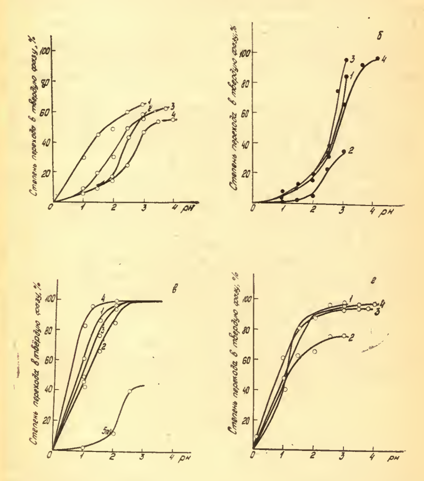



Рис. 1. Степень перехода $P_2O_5$ (*а*), CaO (*б*), $Fe_2O_3$ (*в*), MgO (*в—5*), F (*г*) в твердую фазу при аммонизации азотнофосфатных растворов, полученных из различного фосфатного сырья: *1* — Егорьевский фосфорит; *2* — фосфорит Каратау; *3* — Вятско-Камский фосфорит; *4* — апатит

Основное количество соедииений железа (см. рис. 1, *в*) и алюмииия, содержащихся в растворе, переходит в осадок при аммонизации его от pH 1,0 до 2,0 и достигает практически полиого осаждения при pH 2,5. Причем при одиом и том же зиачении pH в твердую фазу выделяются в большей степеии соедииеиия железа, чем алюмииия. Так, при pH 1,5 (азотнофосфатиый раствор из Вятского фосфорита) степеиь перехода соедииений алюминия составляет 51,6%, а соединеиий железа соответствеиио 86,9%. Существеииое выделеиие в твердую фазу соедииеиий магния иачинается при pH выше 1,8. Например, степеиь перехода магиия в твердую фазу при pH=1,5 составляет 5,35%, а при pH=2,5 соответствеино 40,40%.

Соедииения фтора при аммоиизации азотнофосфатных растворов до pH=2,5 переходят в осадок на 92—96% из всех видов сырья, кроме фосфоритов Каратау (74,7%). При увеличеиии pH до 3,0 степеиь осаждения фтористых соединеиий составляет около 99% (см. рис. 1, *г*).

С увеличением степени вымораживания иитрата кальция из азотиокислотиой вытяжки от 70 до 90% улучшаются фильтрующие свойства выделяющегося при аммонизации осадка. При pH 2,0 съем влажного иеотмытого осадка с фильтра составляет 800 кг/м²ч при отношении $CaO:P_2O_5$ в исходном растворе, равном 0,62 и 4000 кг/м²ч, при отношении $CaO:P_2O_5=0,50$. Это связано, очевидио, с тем, что при разделеиии пульпы, содержащей большое количество CaO, выделяющиеся кристаллы дикальцийфосфата служат как вспомогательный фильтрующий материал и способствуют сокращению времеии фильтрации осадка.

Полученные результаты указывают иа возможиость тонкой очистки азотиофосфатных растворов, полученных как при переработке апатита, так и фосфоритов различных месторождеиий с высоким содержаиием вредных примесей.

### Литература


1. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. Ташкент, «ФАН», 1976, т. 1, 376.
2. Чепелевецкий М. Л. и Рубинова С. С. — В кн.: Тр. НИУИФ, вып. 137, 1937.
3. Brosheer I. C., Zenfesty F. A. — «Agriculturel and food chemistry», 1968, vol. 6, 11, 827.
4. Лапина Л. М. — «Успехи химии», 1968, 37, 9.

УДК 66.099.2:66.096.5

*С. В. Федосов, В. А. Круглов, В. Н. Кисельников, Л. Н. Овчинников*

## О ГЕОМЕТРИИ ГАЗОВОГО ФАКЕЛА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Одним из перспективных способов получения гранулированных минеральных удобрений является использование аппаратов псевдоожиженного слоя. Техника псевдоожижения, с необычайной быстротой внедрившаяся в ряд отраслей промышленности, открывает широкие перспективы для производства гранулированных удобрений. Однако вопросы гранулирования в псевдоожиженном слое изучены в настоящее время далеко не достаточно. Богатой и разносторонней практике, как это часто имело место в истории техники, противостоит недостаточная полнота теоретических исследований. В основу разработанных математических моделей процесса гранулирования химических продуктов в аппаратах кипящего слоя [1—5] положены следующие физические представления [1]: распыленные пневматической форсункой капли раствора гранулируемого продукта движутся в факеле газовой струи, участвуя в то же время в процессе массообмена (сушка, нейтрализация). При этом принимается допущение, что факел струи в кипящем слое согласно гипотезе Шаховой [7] состоит из двух зон: чисто газовой и двухфазной, состоящей из газа и присоединенных частиц слоя (граница зон определяется скоростью свободного витания частиц).

Осаждаясь на гранулах слоя, капли растекаются по их поверхности тонкой пленкой раствора. Под действием тепла ожижающего агента влага, содержащаяся в растворе, выпаривается, из него выкристаллизовывается гранулируемый материал, который и дает приращение массы гранулы.

Стабильность технологического режима работы гранулятора во многом определяется параметрами работы распыливающего устройства и, в частности, геометрическими характеристиками факела форсунки. При этом одними из наиболее важных величин являются максимальный радиус и дальнобойность газового факела, определяемые по формулам [6, 7]

$$b_{\max} = \left( C_1 \frac{u_m^* - v_{\text{вит}}}{u_m^* + v_{\text{вит}}} + C_2 \right) x^*; \tag{1}$$

$$x_{ф} = \frac{r_{экв} u_0}{0{,}366 C_2 v_{вит}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_г (1+\varkappa)}{0{,}5 \rho_{сл}}}, \qquad (2)$$

где $u_0$, $u_m{}^*$ — скорость газового потока: начальная, в максимальном сечении струи, м/с; $v_{вит}$ — скорость витания частиц слоя, м/с; $r_{экв}$ — эквивалентный радиус сопла форсунки, м; $\rho_г$, $\rho_{сл}$ — плотность: газа, слоя, кг/м$^3$; $\varkappa$ — начальная концентрация струи, кг раствора/кг распыливающего воздуха; $C_1$, $C_2$ — коэффициенты.

Уравнения (1) и (2) дают хорошее совпадение с экспериментальными данными при известных из опыта коэффициентах $C_1$ и $C_2$. А. Г. Минаев [8] считает, что значения этих коэффициентов определяются только гидродинамикой слоя и могут быть рассчитаны по уравнениям

$$C_1 = 0{,}81 \mathrm{Ar}^{-0{,}115} \mathrm{Re}^{0{,}32}; \qquad (3)$$

$$C_2 = C_1 \sqrt{\frac{\rho_г}{\rho_п'}}, \qquad (4)$$

где Ar и Re — критерии Архимеда и Рейнольдса для частиц слоя; $\rho'_п$ — плотность пограничной зоны «газ — твердые частицы» факела струи, кг/м$^3$. Коэффициент $C_1$ характеризует динамику изменения газовой зоны, а коэффициент $C_2$ — зоны «газ — твердые частицы» по длине факела.

Ранее [6] нами было показано, что уравнение (4) не имеет физического смысла. Действительно, истечение свободной затопленной струи является частным случаем истечения струи в псевдоожиженный слой (при $\rho_{сл} = \rho_г$). Поэтому при $\rho_{сл} \to \rho_г$ коэффициент $C_2$ должен стремиться к нулю (отсутствие частиц в струе). Однако при расчете коэффициента $C_2$ по выражению (4) этого не происходит. В связи с этим возникает необходимость в уточнении расчетной формулы для определения величины $C_2$.

Как известно [1, 3, 4], газовую струю, истекающую в псевдоожиженный слой, можно по аналогии со свободной затопленной струей разделить на два участка: начальный (участок постоянной осевой скорости потока) и основной (участок падающей скорости газа). После скоростей в основном участке струи описывается формулой Шлихтинга [9]:

$$\frac{u}{u_m} = \left[1 - \left(\frac{r}{b}\right)^{1{,}5}\right]^2, \qquad (5)$$

поэтому логично предположить, что на начальном участке происходит формирование профиля скоростей от равномерно

распределенного до профиля, описываемого выражением (5). Таким образом, для переходного сечения струи можно записать

$$\frac{v_{\text{вит}}}{u_0} = \left[1 - \left(\frac{b_{\text{г}}}{b_{\text{г}} + b_{\text{г. т}}}\right)^{1,5}\right]^2, \tag{6}$$

где $b_{\text{г}}$ и $b_{\text{г. т}}$ — соответственно толщины пограничного слоя газовой зоны и зоны «газ — твердые частицы», определяемые по выражениям

$$b_{\text{г}} = C_1 \frac{u_m - v_{\text{вит}}}{u_m + v_{\text{вит}}} x; \tag{7}$$

$$b_{\text{г. т}} = C_2 x. \tag{8}$$

Подставляя выражения (7) и (8) в уравнение (6) и решая его относительно коэффициента $C_2$, получаем

$$C_2 = C_1 \frac{u_0 - v_{\text{вит}}}{u_0 + v_{\text{вит}}} \left[\frac{1}{\sqrt[3]{\left(1 - \sqrt{\frac{v_{\text{вит}}}{u_0}}\right)^2}} - 1\right]. \tag{9}$$

Анализ выражения (9) показывает, что коэффициент $C_2$ зависит не только от гидродинамики псевдоожиженного слоя, но и от начальной скорости истечения струи: с увеличением скорости истечения $C_2$ уменьшается. При понижении плотности слоя $C_2$ также уменьшается. В предельном случае, при $\rho_{\text{сл}} = \rho_{\text{г}}$, скорость витания частиц, а следовательно и коэффициент $C_2$, принимают значения, равные нулю. Таким образом, выражение (9) находится в полном соответствии с классической теорией истечения затопленных струй. В таблице представлены значения коэффициента $C_2$, рассчитанные по уравнениям (4) и (9) при различных начальных скоростях истечения струи в монодисперсный предвоожиженный слой с диаметром частиц 1 мм и плотностью 1300 кг/м$^3$. Из данных таблицы видно, что при рабочих скоростях истечения газа 150÷300 м/с и порозности слоя $\varepsilon = 0,65 \div 0,80$ коэффициент $C_2$, определенный по уравнению (4), имеет среднее значение по отношению к коэффициенту $C_2$, рассчитанному по выражению (9).

При этом максимальное и среднее расхождение значений соответственно составляет 32 и 11%. Следует, однако, отметить, что при снижении начальной скорости истечения струи расхождение значений коэффициентов, определенных по

Значения коэффициента $C_2$, рассчитанные по выражениям (4) и (9)

| Порозность слоя, ε | Начальная скорость истечения $u_0$, м/с | $C_1$ по формуле (3) | $C_2$ по формуле (4) | $C_2$ по формуле (9) |
|---|---|---|---|---|
| 0,65 | 150 | 0,940 | 0,07 | 0,103 |
| | 200 | | | 0,088 |
| | 300 | | | 0,071 |
| 0,70 | 150 | 1,023 | 0,08 | 0,108 |
| | 200 | | | 0,093 |
| | 300 | | | 0,075 |
| 0,75 | 150 | 1,108 | 0,094 | 0,121 |
| | 200 | | | 0,103 |
| | 300 | | | 0,083 |
| 0,80 | 150 | 1,151 | 0,110 | 0,126 |
| | 200 | | | 0,108 |
| | 300 | | | 0,086 |

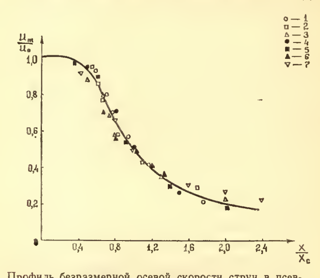
уравнениям (4) и (9), возрастает. Это, на наш взгляд, говорит о целесообразности определения коэффициента $C_2$ по уравнению (9).

Для проверки адекватности выражения (9) было проведено экспериментальное исследование аэродинамики неограниченной газовой струи в псевдоожиженном слое [6]. Цель исследований заключалась в измерении осевой скорости потока в различных сечениях газового факела. Для этого использовался пневмометрический метод. Чтобы избежать искажения поля скоростей при введении в факел трубки Пито—Прандтля, последняя была изготовлена из медицинских игл диаметром 1 мм.

Результаты опытов представлены на рисунке в виде графических зависимостей безразмерной осевой скорости газа от безразмерного расстояния ($x_c$ — расстояние от сопла до точки, в которой скорость струи в два раза меньше начальной). Кривая этого рисунка рассчитана с помощью математической модели струи [6, 7] с использованием выражения (9), точки — экспериментальные данные, полученные при исследовании процесса истечения неограниченной струи в псевдоожиженный слой частиц риса и гранул сульфата аммония, а также заимствованные из диссертаций Минаева и Листов-

цевой, исследовавших развитие изотермической [8] и неизотермической [10] струй в псевдоожиженном слое частиц алюмосиликатного катализатора.

Удовлетворительное совпадение расчетного и экспериментального профилей безразмерной осевой скорости струи под-




Профиль безразмерной осевой скорости струи в псевдоожиженом слое: *1* — $d_{сл}=2{,}2$ мм; $W=2{,}4$; $u_0=88{,}4$ м/с; *2* — $d_{сл}=2{,}2$ мм; $W=2{,}4$; $u_0=95{,}5$ м/с; *3* — $d_{сл}=2{,}2$ мм; $W=2{,}7$; $u_0=95{,}5$ м/с; *4* — $d_{сл}=2{,}2$ мм; $W=2{,}1$; $u_0=68{,}2$ м/с; *5* — гранулированный сульфат аммония, $d_{сл}=1{,}3$ мм, $W=3{,}5$; $u_0=74{,}8$ м/с; *6* — алюмосиликатный катализатор; $d_{сл}=1{,}73$ мм; $W=1{,}0$; $u_0=99{,}0$ м/с [8]; *7* — алюмосиликатый катализатор, $d_{сл}=2{,}25$ мм; $W=1{,}0$; $u_0=58{,}2$ м/с; $t_0=87$ °С; $t_{сл}=27$ °С [10]

тверждает справедливость уравнения (9) и показывает возможность использования его для практических расчетов. Кроме того, интересно отметить, что предложенный метод определения коэффициента $C_2$ может быть с достаточной точностью применен и при расчете неизотермической струи. Последнее обстоятельство является весьма ценным с точки зрения практических расчетов процессов грануляции, так как при осуществлении процесса гранулирования минеральных удобрений в псевдоожиженном слое всегда имеет место истечение неизотермической газожидкостной струи.

## Литература

1. Федосов С. В., Круглов В. А., Кисельииков В. Н., Овчиннков Л. Н. — В ки.: Техиология мииеральиых удобреиий. Л., нзд. ЛТИ, 1977, с. 75—86.
2. Круглов В. А., Федосов С. В., Кисельииков В. Н., Овчиииков Л. Н. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 8, с. 1744—1748.
3. Федосов С. В., Круглов В. А., Кисельииков В. Н., Овчиннков Л. Н. Депоннрована в ВИНИТИ от 29 иоября 1976 г., № 4110—76 деп.
4. Федосов С. В., Круглов В. А., Кисельииков В. Н. — В кн.: Совремеииые машииы и аппараты химических производств. Материалы I всесоюзи. конф. Чимкеит, 1977, т. 2, с. 139—145.
5. Федосов С. В., Круглов В. А., Кнсельииков В. Н.— «Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол.», 1978, т. 21, № 6, с. 902—906.
6. Федосов С. В. Канд. дис. Иваново, ИХТИ, 1978.
7. Шахова Н. А. — «Ииж.-физ. ж.», 1968, т. 14, № 1, с. 61—69.
8. Мииаев Г. А. Канд. днс. М., МИХМ, 1968.
9. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1969.
10. Ластовцева Г. Н. Канд. дис. М., МИХМ, 1973.

УДК 542.74.631.841.1

*В. С. Романов, В. Я. Лебедев, Е. П. Барулин, В. Н. Кисельников*

## СУШКА МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ В ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ ЦИКЛОННОЙ СУШИЛКЕ

В многотоннажных производствах минеральных солей особое значение приобретает создание и внедрение экономичных сушильных аппаратов большой единичной мощности. В настоящее время сушка многих неорганических солей, таких, как сульфат аммония, хлористый натрий, хлористый калий и т. п., осуществляется в аппаратах с псевдоожиженным слоем. Однако минеральные соли при их обезвоживании склонны к агрегированию и комкообразованию. Объясняется это тем, что насыщенный раствор, находящийся на поверхности кристаллов, способствует слипаемости частиц и образованию затем агломератов соли, в результате чего наблюдается нарушение нормального процесса псевдоожижения. Следует отметить, что в процессе сушки таких продуктов в результате прогрева частиц концентрация насыщенного раствора непрерывно повышается, т. е. энергия связи влаги с материалом при снижении влагосодержания постепенно возрастает. Очевидно, что высушивание минеральных солей бы-

ло бы целесообразным вести при высоких температурах сушильного агента, но в ряде случаев это становится невозможным из-за специфических свойств обрабатываемых материалов. Так, например, при обезвоживании сульфата аммония в аппаратах с кипящим слоем происходит заплавление газораспределительных решеток содержащимися в исходном продукте легкоплавкими органическими примесями. К числу других недостатков сушилок с псевдоожиженным слоем отнесем следующие: истирание частиц и значительный унос мелкодисперсного продукта с отходящими газами, что вызывает необходимость установки громоздких и дорогостоящих пылеочистных устрйств; сложность равномерного распределения псевдоожижающего агента по сечению газораспределительного устройства в аппаратах большой производительности; значительные гидравлические сопротивления аппарата, удельные расходы тепла и воздуха.

Весьма перспективным, на наш взгляд, является применение циклонных сушилок для высушивания материалов, содержащих в основном поверхностную влагу. В этих аппаратах при незначительном времени пребывания обрабатываемого продукта удается не только резко интенсифицировать сушильный процесс за счет транспортировки частиц воздушным потоком с высокой относительной скоростью и повышения температуры теплоносителя, но и в значительной степени устранить указанные выше недостатки установок с кипящим слоем.

Нами разработана двухступенчатая циклонная сушилка, предназначенная для термообработки разнообразных по своим свойствам зернистых материалов (рисунок). Работа аппарата заключается в следующем: влажный продукт через бункеры *1*, установленные на крышках циклонных камер *2*, подается в *2*, где подхватывается струями теплоносителя, поступающего из аппарата *3* и содержащего пылевидные частицы уноса. В камерах *2* в режиме нисходящего закрученного потока осуществляется предварительная подсушка материала. При этом происходит аэродинамическая очистка отходящего из сушилки газа. Механизм пылеочистки подробно рассмотрен нами в [1]. Свежий теплоноситель через сопла пневмопитателей *4* направляется в циклонную камеру *3*, где происходит окончательная досушка материала до заданной конечной влажности.

Существенными достоинствами этой сушилки является следующие: более полное использование тепла сушильного

агента, что значительно улучшает технико-экономические показатели процесса; аэродинамическая очистка выбрасываемого газа, т. е. установка относится к группе безуносных аппаратов; незначительное гидравлическое сопротивление аппарата, которое в 2—3 раза меньше сопротивления наиболее распространенных циклонов типа НИИОГАЗ: незначительное время пребывания материала в аппарате (2—5 с).

Схема двухступенчатой циклонной сушилки: *1* — загрузочные бункеры; *2* — циклонные камеры; *3* — циклонный аппарат; *4* — сопла пневмопитателей

На данной установке были выполнены исследования процесса сушки различных материалов, содержащих в основном поверхностную влагу. Некоторые результаты по сушке сульфата аммония, хлористого натрия, хлористого калия в пилотной сушилке приведены в таблице.

Основные размеры пилотной установки: диаметр верхних камер 200 мм, диаметр нижней камеры 300 мм, общая высота установки 2000 мм.

С целью выяснения влияния геометрических размеров на процесс сушки была проведена дополнительная серия опытов в геометрически подобных аппаратах диаметром 75 и 150 мм.

Результаты проведенных исследований по кинетике сушки минеральных солей с точностью $\pm 20\%$ описывается следующими уравнениями:

а) для верхней ступени

$$\frac{u}{u_1 - u} = A_1 \mathrm{Re}^{-0,11} \mathrm{Ko}^{0,81} \mathrm{Fo}^{0,46} \mu_\mathrm{p}^{0,44}; \qquad (1)$$

б) для нижней ступени

$$\frac{u}{u_1 - u} = A_2 \mathrm{Re}^{-0,13} \mathrm{Ko}^{0,45} \mathrm{Fo}^{0,2} \mu_\mathrm{p}^{0,42}, \qquad (2)$$

**Результаты экспериментальных исследований по сушке минеральных солей**

| Высушиваемый продукт | Производительность, кг/ч | Начальная влажность $u_1$, % | Конечная влажность $u$, % | Температура воздуха, °C | Удельные расходы | | $A_1 \cdot 10_3$ | $A_2 \cdot 10_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | тепла, ккал/кг. исп. вл. | воздуха, кг/кг. исп. вл. | | |
| Сульфат аммония | 100 | 3,63 | 0,33 | 140 | 1270 | 128,4 | 2,48 | 1,71 |
| | 300 | 3,48 | 0,26 | 180 | 1090 | 30,9 | | |
| | 400 | 3,18 | 0,28 | 230 | 1140 | 33,9 | | |
| Хлористый натрий | 200 | 5,35 | 0,85 | 140 | 845 | 46,4 | 0,435 | 0,276 |
| | 200 | 5,30 | 0,40 | 180 | 910 | 44,5 | | |
| | 400 | 5;60 | 0,30 | 230 | 875 | 22,8 | | |
| Хлористый калий | 50 | 11,8 | 1,0 | 150 | 1690 | 47,0 | 1,62 | 5,03 |
| | 100 | 11,9 | 0,8 | 200 | 1280 | 26,7 | | |
| | 150 | 10,0 | 1,0 | 230 | 1235 | 22,4 | | |

где постоянные $A_1$ и $A_2$ определяются свойствами высушиваемых продуктов. Значения этих величин приведены в таблице.

Оценка гидродинамической обстановки в циклонных камерах и времени нахождения материала в зоне сушки производилась по результатам решения следующей системы уравнений [2]:

1) уравнение движения твердых частиц:

$$m \frac{d\vec{W}}{d\tau} = \sum \vec{F}; \tag{3}$$

2) уравнение момента количества движения:

$$\frac{d}{d\tau} L_z = \sum M^{\text{внеш}}; \tag{4}$$

3) уравнение кинематики:

$$dz = W_z d\tau, \tag{5}$$

где $\text{Ko} = \frac{ru_1}{C_\text{м} \Delta t}$ — критерий Коссовича; $\text{Fo} = \frac{aH}{d_r^2 v_\text{г}}$ — критерий Фурье; $\mu_\text{р} = \frac{G}{L}$ — расходная концентрация; $\text{Re} = \frac{v_\text{г} d_r}{\nu}$ — критерий Рейнольдса; $a = \frac{\lambda_\text{м}}{C_\text{м} \rho_\text{м}}$ — коэффициент температуропроводности; $m$ — масса частицы; $v_\text{г}$, $W$ — скорость газа и частиц; $\Sigma F$ — сумма сил, действующих на частицу; $L_z$ — момент количества движения относительно оси $z$; $\Sigma M^{\text{внеш}}$ — сумма моментов внешних сил; $H$ — высота циклона.

На основании проведенных исследований была спроектирована опытно-промышленная установка для сушки сульфата аммония мощностью 20 т/ч высушенного продукта. Установка принята к внедрению одним из предприятий Горьковской области.

## Литература

1. Кисельников В. Н., Круглов В. А., Лебедев В. Я., Вялков В. В. — В кн.: Аэродинамическая очистка отходящих газов в комбинированных сушилках. Тр. Иванов. хим.-технолог. ин-та, 1971, вып. 12, с. 158—163.

2. Барулин Е. П., Лебедев В. Я., Романов В. С. — В кн.: Математическое моделирование движения твердых частиц в противоточных закрученных потоках. Материалы I Всесоюзн. конф. Современные машины и аппараты химических производств. Чимкент, 1977.

УДК 542.65:661.482

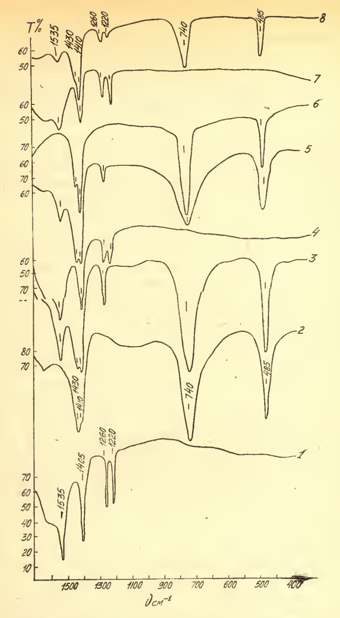
*А. Г. Балыков, В. К. Гаркун, Р. Ю. Зинюк, И. Б. Гавриленко*

# О СИНТЕЗЕ ДВОЙНОЙ СОЛИ ФТОРИДА—КРЕМНЕФТОРИДА АММОНИЯ

Впервые о возможности химического взаимодействия между фторидом и кремнефторидом аммония было упомянуто в работе [1]. В качестве продукта взаимодействия было выделено соединение, которому на основании химического анализа приписали формулу $3NH_4F \cdot 2SiF_2$. Впоследствии эмпирическая формула была уточнена — $(NH_4)_3SiF_7$ [2].

Известно [3], что комплексный ион с координационным числом 7 стабилен при соотношении радиусов центрального атома и лиганда более 0,59. Между тем отношение радиусов ионов $Si^{+4}$ и $F^-$ равно 0,48. Действительно, рентгеноструктурное исследование кристаллов, полученных по методике [1], показало [4], что в них нет групп $SiF_7^{3-}$ в отличие, например, от $ZrF_7^{3-}$ [5], а присутствуют ионы $NH_4^+$, $F^-$ и $SiF_6^{2-}$. Условия выделения двойной соли из водных растворов были уточнены при изучении растворимости в системе вода — фторид аммония — кремнефторид аммония [6]. При температуре 25 °С двойная соль в качестве единственной донной фазы может находиться в инконгруэнтном равновесии в насыщенном растворе, содержащим от 44,6% фторида аммония и 1,54% кремнефторида аммония до 21,4% фторида аммония и 7,15% кремнефторида аммония.

В ходе настоящего исследования показано, что продукт, полученный перетиранием эквимолярной смеси фторида и кремнефторида аммония в течение 30 мин, судя по рентгенограмме, содержит в качестве основной фазы двойную соль, образующуюся при контакте кристаллических солей. На рисунке приведен ИК-спектр данной соли (кривая *6*). По своему характеру он сходен со спектром кремнефторида аммония (кривая *2*). Основным признаком, указывающим на присутствие двойной соли, является резкое усиление полосы 1408 $см^{-1}$ в дублете, характерном для спектра кремнефторида аммония. В спектре $(NH_4)_2SiF_6$ соответствующая полоса слабая, а полоса 1430 $см^{-1}$ — сильная, в случае же двойной соли наблюдается обратная картина. Полученные данные согласуются с приведенным в литературе ИК-спектром данной двойной соли.




ИК-спектры некоторых фтораммонийных соединений: *1* — фторид аммония; *2* — кремнефторид аммония; *3* — соответствует смеси 4 в таблице; *4* — соответствует смеси 3 в таблице; *5* — соответствует смеси 7 в таблице; *6* — двойная соль $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$; *7* — соответствует смеси 5 в таблице; *8* — соответствует смеси 1 в таблице

Изучены также условия образования двойной соли при возгонке смесей фторида и кремнефторида аммония. Грубо смешанные (без растирания) смеси солей (навески по 10 г) с мольным соотношением $NH_4F : (NH_4)_2SiF_6$ от 2 : 1 до 4 : 1 нагревали при температуре 360 °С в закрытом разборном цилиндрическом сосуде из фторопласта-4. Пары конденсировались в холодной части сосуда. Возгон и остаток подвергали ИК-спектроскопическому и рентгенофазовому анализу. Для смеси с мольным соотношением $NH_4F : (NH_4)_2SiF_6$ 4 : 1 исследовали пробы двух фракций возгона, сконденсировавшихся на границе горячей и холодной частей сосуда (возгон 1) и в конце холодной части сосуда (возгон 2). Из таблицы видно, что с началом нагрева в возгоне преобладает фторид аммония и неизвестная фаза, характеризующаяся следующими межплоскостными расстояниями, ответственными за наиболее интенсивные линии на рентгенограмме:

$$\frac{d}{n} = 3{,}67,\quad 2{,}91,\quad 2{,}66,\quad 2{,}26,\quad 1{,}89,\quad 1{,}87,\quad 1{,}28\ \text{Å}.$$

**Найденные кристаллические фазы при совместной возгонке фторида и кремнефторида аммония**

| Исходное мольное соотношение $NH_4F : (NH_4)_2SiF_6$ | Степень возгонки (% от навески) | № п/п | Фазы, зафиксированные на рентгенограммах |
|---|---|---|---|
| 2 : 1 | 70 | 1 | $(NH_4)_2SiF_6 + NH_4F$ (возгон) |
| | | 2 | $(NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$ (остаток) |
| 3 : 1 | 30 | 3 | $NH_4F$ и следы неизвестной фазы (возгон) |
| | | 4 | $NH_4F + (NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4$ (остаток) |
| 4 : 1 | 40 (легколетучая фракция) | 5 | $NH_4F$ и следы неизвестной фазы (возгон) |
| | 20 (труднолетучая фракция) | 6 | $(NH_4)_2SiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$ (возгон) |
| | | 7 | $NH_4F + (NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$ (остаток) |

Присутствие новой фазы не изменило кардинальным образом характер ИК-спектров, что указывает на отсутствие сильных взаимодействий, отличных от тех, которые имеют место в молекуле фторида аммония (на рисунке кривые *3—5, 7, 8*).

При продолжении возгонки из паров конденсируются кремнефторид аммония и двойная соль $(NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$. На примере смеси с мольным соотношением $NH_4F:(NH_4)_2SiF_6$, равным 4 : 1, показана возможность раздельной конденсации фтористых солей — кремнефторид аммония и двойная соль осаждаются раньше, а фторид аммония — позже, в более холодной части сосуда. Это позволяет организовать очистку фтораммонийных солей от кремния.

### Литература


1. Maugnag M. C. — «Ann. Mines», 1859, vol. 15, p. 221.
2. Groth P. — «Chemische Krystallographie», Leipzig, 1906, vol. 1, p. 462.
3. Паулииг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947, 410 с.
4. Hoard V. Z., Williams M. B. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1942, vol. 64, p. 633.
5. Hampson V. C., Pauling Z. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1938, vol. 60, p. 2702.
6. Ricci V. A., Skarnlis V. A. — «J. Amer. Chem. Soc.», 1951, vol. 73, p. 3618.
7. Атлас инфракрасиых спектров поглощения и реитгеиометрических даиных комплексиых фторидов металлов IV и V групп. М., «Наука», 1972.


УДК 631.893.12(088.8)

*В. Д. Овчинников, Л. И. Гуляева* *

## ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНОЙ СОЛИ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ И МЕДИ

Высокая производительность полей нечерноземной зоны может быть достигнута лишь путем комплексного питания с учетом региональных особенностей состава почв и природных условий. Значительная площадь Нечерноземья падает на районы с торфяными почвами, требующие внесения ряда микроудобрений, в том числе медьсодержащих. Эффективность использования медьсодержащих удобрений на торфяных почвах достигает 47—79 руб. с гектара [1].

* Работа выполиеиа под руководством доц. П. П. Кима.

Роль меди на таких почвах как микроэлемента питания растений исключительна велика, поскольку она участвует в фотосинтезе, регулирует образование белковых веществ и витаминов, способствует стойкости растений к грибковым заболеваниям и предотвращает бесплодие растений. Высокая стоимость медного купороса и медьсодержащих порошков ставит перед необходимостью использования в качестве медьсодержащих компонентов отходов различных производств. Применение пиритных огарков для этой цели нельзя признать удовлетворительным. При внесении огарка происходит пересыщение почвы железом, что усиливает ретроградацию фосфатов. При внесении 1 т меди вносится 150—180 т железа (содержание железа в огарке равно 45—47% [2]). В связи с этим важное значение приобретает разработка технологии получения соединений меди на основе различных отходов. Значительными по объему являются отходы производства печатных плат в виде отработанных травильных растворов, содержащих хлорид меди. Состав травильных растворов различен на различных предприятиях. Концентрация железа меняется от 70 до 180 г/л, меди от 25 до 122 г/л, причем чем выше концентрация железа, тем выше концентрация меди в отработанном растворе.

Исследованием условий регенерации травильных растворов установлена [3] возможность выделения из них меди в виде двойной соли.

В работе использовали искусственно приготовленные растворы. Осаждение меди из термостатированного раствора осуществляли путем добавления хлорида аммония. По окончании опыта твердую и жидкую фазы разделяли фильтрацией и анализировали на содержание меди [4], железа [5] и аммония [6]. Твердую фазу идентифицировали кристаллооптическим и рентгеноструктурным анализами. Были определены зависимости степени осаждения меди и степени соосаждения железа от концентраций $Fe^{3+}$ ($C_{Fe^{3+}}$) и количества добавляемого $NH_4Cl$ ($K$) для двух концентраций меди ($C_{Cu^{3+}}$) — 30 и 50 г/л при температуре —3 °С и времени осаждения 20 мин. Выбор температуры обусловлен предварительными опытами, которые показали, что при уменьшении температуры до —3 °С происходит наиболее резкое возрастание степени осаждения меди. Дальнейшее уменьшение температуры незначительно увеличивает степень осаждения.

Концентрация ионов железа менялась от 10 до 150 г/л, а количество добавляемого хлорида аммония от 150 до

400% от стехиометрического соотношения аммония и меди в двойной соли.

С увеличением концентрации железа до 75—100 г/л степень осаждения резко возрастает. Последующее повышение концентрации железа в растворе практически не влияет на полноту осаждения меди. С увеличением *K* и концентрации

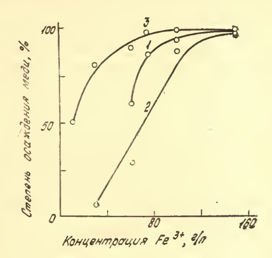



Рис. 1. Зависимость степени осаждения меди от концентрации $Fe^{3+}$:
1. $C_{Cu^{2+}}=30$ г/л; $K=300\%$;
2. $C_{Cu^{2+}}=50$ г/л; $K=150\%$;
3. $C_{Cu^{2+}}=50$ г/л; $K=300\%$.

меди в исходном растворе снижение темпа роста начинается при более низкой концентрации железа (рис. 1). Так, при $K=300\%$ и концентрации $Cu^{2+}$ 30 г/л резкий рост степени осаждения наблюдается до концентрации железа 100 г/л, тогда как при содержании в растворе 50 г/л $Cu^{2+}$ до 50—75 г/л.

С увеличением количества добавляемого хлорида аммония происходит вначале резкий рост степени осаждения меди, а затем замедление роста вплоть до постоянного значения при концентрации $Fe^{3+}$ 100 и 150 г/л (рис. 2). При концентрации $Cu^{2+}$ 50 г/л и $Fe^{3+}$ 150 г/л количество добавляемого $NH_4Cl$ практически не влияет на степень осаждения меди. Зависимость степени соосаждения железа от концентра-

ции железа в исходном растворе представлеиа иа рис. 3. С увеличением концентрации $Fe^{3+}$ степень соосаждения повышается, ио чем выше концеитрация железа, тем положе стаиовятся кривые. При этом для коицеитрации меди 30 г/л степеиь соосаждеиия железа стаиовится практически постояииой величииой. Зависимость содержания двойной соли в

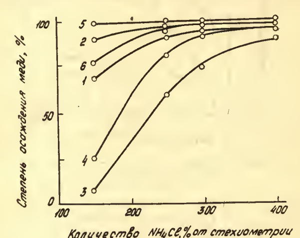



Рис. 2. Зависимость степеии осаждеиия меди от количества добавляемого $NH_4Cl$:
1. $C_{Cu^{2+}} = 30$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 100$ г/л;
2. $C_{Cu^{2+}} = 30$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 150$ г/л;
3. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 30$ г/л;
4. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 50$ г/л;
5. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 150$ г/л;
6. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $C_{Fe^{3+}} = 100$ г/л.

осадке от количества добавляемого $NH_4Cl$ при различиых концеитрациях железа приведеиа на рис. 4. Часть кривых имеет экстремальный характер, с максимумом при $K = 25\%$. При этом крутизна кривых убывает с увеличеиием коицентрации железа. Наиболее пологая кривая при $C_{Fe^{3+}} = 100$ г/л, а при $C_{Fe^{3+}} = 150$ г/л кривая ие имеет максимума. Аналогичиые кривые были получены и для $C_{Cu^{2+}} = 30$ г/л, ио при этой коицеитрации меди максимум, который иаблюдался уже при $K = 300\%$, исчезает при $C_{Fe^{3+}} = 100$ г/л, а наиболее пологая кривая получается при $C_{Fe^{3+}} = 75$ г/л. Таким образом, харак-

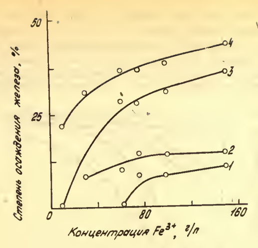



Рис. 3. Зависимость степени соосаждеиия железа от коицеитрации $Fe^{3+}$:

1. $C_{Cu^{2+}} = 30$ г/л; $K = 250\%$;
2. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $K = 400\%$.
3. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $K = 250\%$;
4. $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л; $K = 400\%$

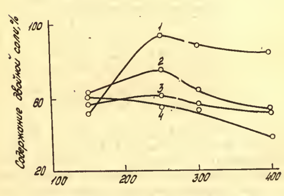



Рис. 4. Зависимость содержаиия двойиой соли в осадке от количества добавляемого $NH_4Cl$: коицеитрация $Cu^{2+}$: 50 г/л; коицеитрация $Fe^{3+}$: *1* — 30 г/л, *2* — 75 г/л, *3* — 100 г/л, *4* — 150 г/л

тер кривых зависит не от абсолютного значения концентрации железа, а от отношения $\frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Cu^{2+}}}$. Чем больше это отношение, тем положе кривые и при отношении, равном 3, максимум исчезает.

При отношении более 3 содержание двойной соли в осадке постоянно убывает и чем больше это отношение, тем убыль происходит быстрее.

Проведенными исследованиями установлены следующие оптимальные условия: $C_{Cu^{2+}} = 50$ г/л, $C_{Fe^{3+}} = 75$ г/л, $K = 250\%$. При этом получается осадок следующего состава: двойная соль — 74,56%, $FeCl_3$ ($Fe^{3+}$) — 16,77% (5,78%), $NH_4Cl$ — 8,67%, т. е. в продукте, полученном при этих условиях, содержится 17% меди, 10% азота в аммонийной форме, а содержание железа не превышает 6%. При этом предположительная стоимость 1 т % меди будет находиться в пределах 7—8 руб., в то время как стоимость 1 т % меди в порошках, составленных на основе $CuSO_4$ равна 28—32 руб. [2].

### Литература

1. Кольчугина В. В., Кузина К. И., Унаиянц Т. П. Производство и применение микроудобрений в СССР и за рубежом. М., изд. ВНИИТЭИСХ, 1975, с. 91.

2. Соколовский А. А., Унаиянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., «Химия», 1977.

3. Иошпа И. Е., Ким П. П., Овчинников В. Д. и др. — В кн.: Исследование процесса осаждения меди из отработанных травильных растворов. Тезисы докладов X Всесоюзн. конф. по ТНВ. Днепропетровск, 1976.

4. Лурье А. А. Унифицированные методы анализа сточных вод. М., «Химия», 1970.

5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Т. 2. М., «Химия», 1969.

6. Кельман Ф. Н. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., изд. ГХИ, 1967.

УДК 541.123.6

*Т. Б. Копылева, В. П. Свердлова* *

## ИЗОХРОНЫ РАСТВОРЕНИЯ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА В ЧАСТИЧНО АММОНИЗИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее было показано [1], что при введении в фосфорнокислотный раствор ионов аммония можно получить в дигидратном режиме растворы с концентрацией 38—42% $P_2O_5$.

* Работа выполнена под руководством проф. И. И. Орехова.

При этом технологические показатели процесса экстракции остаются на высоком уровне, а фильтрующие свойства фосфогипса улучшаются.

Равновесие в системе $CaO—P_2O_5—NH_3—H_2O$, как и частных составляющих ее систем, изучено весьма подробно в широком диапазоне температур и концентраций компонентов [2, 3, 4]. Однако в литературе не обнаружили данных о свойствах неравновесных растворов в указанной системе при изменении содержания аммиака в области, далекой от образования насыщенных растворов. Такие сведения необходимы для регулирования концентрационного режима экстракции, а также промывки фосфогипса в условиях непрерывного разбавления раствора, когда возможно выделение в твердую фазу дикальцийфосфата, что связано с потерями $P_2O_5$ и ухудшением условий фильтрования осадка.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования, имевшего своей целью определение неравновесной концентрации $Ca^{+2}$ (выраженной через CaO) в частично аммонизированных растворах фосфорной кислоты, твердая фаза которых соответствует дикальцийфосфату.

Опыты проводили, изменяя концентрации компонентов в следующих пределах: $P_2O_5$ — 5—20%, $NH_3$ — 0—2,2%. Температуру варьировали от 40 до 80 °С. В опытах использовали ортофосфорную кислоту, окись кальция и моноаммонийфосфат марки х. ч.

Определенное количество раствора заданного состава заливали в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и установленную в термостат. Раствор термостатировали в течение 30—40 мин. Постоянство температуры в термостате поддерживали с точностью до ±0,1 °С. По истечении указанного времени в раствор вносили заведомо избыточное количество окиси кальция.

Продолжительность перемешивания суспензии, характеризовавшаяся достижением практически неизменяющейся в нескольких последовательно отобранных пробах концентрации окиси кальция, составляла 1—2 ч. Как известно, установление в подобной системе истинного равновесия связано с более длительным временем контакта твердой и жидкой фаз [2]. Принятая продолжительность проведения опытов, а также характеристики растворов соответствуют осуществлению процесса в реальных условиях. При этом, как показали результаты определения растворимости CaO, в отсутствие ионов аммония, при концентрации фосфорной кислоты 5 и 10%

$P_2O_5$ и температуре 40 °С достигаемые значения концентрации CaO соответствуют концентрации насыщенных растворов [2].

Изохроны растворимости окиси кальция в частично аммонизированных растворах фосфорной кислоты определяли с применением метода математического планирования, используя полный факторный эксперимент [5]. Растворимость окиси кальция исследовали в зависимости от изменения концентрации в растворе аммиака ($C_N$), $P_2O_5$ ($C_p$) и температуры ($t$). Одновременно фиксировали значения pH исходных (pH°) и конечных растворов. Верхний предел содержания аммиака в растворе установлен на основании предварительных опытов, показавших, что при концентрации 2,5% $NH_3$ растворимость соединений кальция резко уменьшается и приближается к нулю.

В результате проведения опытов по матрице полного факторного эксперимента, проверки значимости коэффициентов и адекватности модели получена следующая зависимость в виде неполного квадратичного уравнения растворимости окиси кальция ($Y_{CaO}$) в аммонизированной фосфорной кислоте:

$$Y_{CaO} = 1{,}803 - 0{,}788x_1 + 1{,}252x_2 - 0{,}197x_3 - 0{,}249x_1x_2 + 0{,}103x_1x_3 - 0{,}092x_2x_3,$$

где $x_1$, $x_2$, $x_3$, соответственно, кодированные [5] значения факторов $C_N$, $C_p$, $t$.

Значения растворимости окиси кальция, рассчитанные по полученному уравнению, приведены в таблице.

Полученные данные указывают на неравновесное (пересыщенное) состояние образующихся растворов. Лишь при концентрации кислоты до 10% $P_2O_5$ при 40 °С содержание окиси кальция в отсутствие ионов аммония за 2 ч достигает равновесного его значения. Во всех остальных случаях оно больше, чем при равновесии. Относительное пересыщение растворов сравнительно невелико и составляет в среднем 3,5—4,5% при 40 °С и 6—10% при 80 °С. В остальном данные о растворимости окиси кальция в разбавленных растворах фосфорной кислоты в отсутствие ионов аммония по своему характеру хорошо согласуются с известными сведениями [4].

В аммонизированных растворах фосфорной кислоты растворимость окиси кальция резко уменьшается и тем в боль-

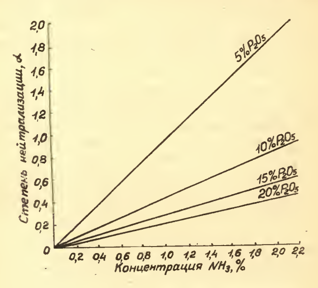
Изохрона растворимости CaO в аммонизированных растворах фосфорной кислоты. Продолжительность контакта фаз — 2 ч

| Концентрация $P_2O_5$, % | Равновесная концентрация CaO, % | Концентрация CaO (%) при содержании $NH_3$ (%) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0 | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,2 |
| Температура 40 °C | | | | | | | | |
| 5 | 1,40 | 1,44 | 1,31 | 1,12 | 0,791 | 0,465 | 0,139 | 0,09 |
| 10 | 2,61 | 2,54 | 2,38 | 2,13 | 1,72 | 1,32 | 0,91 | 0,744 |
| 15 | 3,56 | 3,64 | 3,44 | 3,15 | 2,66 | 2,17 | 1,68 | 1,48 |
| 20 | 4,50 | 4,74 | 4,51 | 4,16 | 3,59 | 3,02 | 2,44 | 2,21 |
| Температура 60 °C | | | | | | | | |
| 5 | 1,14 | 1,22 | 1,11 | 0,940 | 0,664 | 0,388 | 0,112 | 0,0016 |
| 10 | 2,14 | 2,25 | 2,11 | 1,90 | 1,54 | 1,18 | 0,819 | 0,676 |
| 15 | 3,12 | 3,29 | 3,11 | 2,85 | 2,41 | 1,97 | 1,53 | 1,35 |
| 20 | 4,04 | 4,33 | 4,12 | 3,80 | 3,28 | 2,76 | 2,23 | 2,02 |
| Температура 80 °C | | | | | | | | |
| 5 | 0,88 | 0,989 | 0,899 | 0,763 | 0,537 | 0,311 | 0,085 | 0,005 |
| 10 | 1,67 | 1,97 | 1,84 | 1,66 | 1,35 | 1,04 | 0,731 | 0,608 |
| 15 | 2,80 | 2,94 | 2,79 | 2,55 | 2,16 | 1,77 | 1,38 | 1,22 |
| 20 | 3,57 | 3,92 | 3,73 | 3,44 | 2,97 | 2,50 | 2,02 | 1,83 |

шей степени, чем больше концентрация аммиака, меньше концентрация кислоты и выше температура. С увеличением концентрации $NH_3$ в фосфорной кислоте от нуля до 2,2% растворимость окиси кальция уменьшается при концентрации 10 и 15—20% $P_2O_5$ соответственно в 5—3 раза и 2,5—2 раза, в меньшей мере изменяется в зависимости от температуры (см. таблицу). Это, очевидно, связано с увеличением степени нейтрализации фосфорной кислоты или, что то же самое, величины мольного отношения аммиака и фосфорной кислоты в растворе ($\alpha$). В диапазоне изменения содержания $NH_3$ от 0,2 до 2,2% величина $\alpha$ прямолинейно возрастает в зависимости от концентрации $NH_3$ при всех изученных концентрациях кислот (рисунок). Как видно, использованные аммонизированные растворы фосфорной кислоты представляют собой при концентрации 5% $P_2O_5$ и содержании $NH_3$ — 1,2% смеси фосфорной кислоты и моноаммонийфосфата, при большем содержании $NH_3$ смешанные растворы моно- и диаммо-

нийфосфата, а при концентрациях 10, 15 и 20% $P_2O_5$ во всем диапазоне изменения концентрации $NH_3$ только смеси фосфорной кислоты и моноаммонийфосфата.

Влияние степени нейтрализации фосфорной кислоты, выраженной величиной $\alpha$, или содержания фосфатов аммония на изохронную растворимость окиси кальция является слож-




Степень нейтрализации фосфорной кислоты в зависимости от содержания аммиака

ным, зависит от природы взаимодействия компонентов в растворе, обусловленного главным образом концентрацией раствора. Анализ экспериментальных данных показал, что в исследованной области изменения температуры изохронная растворимость окиси кальция является аддитивной величиной значений растворимости ее в растворах моноаммонийфосфата и фосфорной кислоты в пределах изменения $\alpha$ от 0 до 1 при значениях концентрации фосфорной кислоты, не превышающих 10% $P_2O_5$. В этих условиях, по-видимому, смешение растворов моноаммонийфосфата и фосфорной кислоты не приводит к их взаимодействию. При этом значения растворимости, рассчитанные исходя из правила аддитивности, фактически совпадают с экспериментальными данными.

Например, изохронная растворимость CaO ($Y_р$) при температуре 40 °C, концентрации фосфорной кислоты 5% $P_2O_5$ и содержании аммиака 1% ($\alpha=0,837$) будет равна $Y_р=C_1\alpha+$ $+C_2(1-\alpha)=0,664\cdot 0,837+1,447(1-0,837)=0,791$ (%), где $C_1$ и $C_2$ — соответственно растворимости CaO в растворе моноаммонийфосфата заданной концентрации ($\alpha=1$) и в растворе чистой фосфорной кислоты ($\alpha=0$), % (данные табл.).

Полученная величина $Y_р$ не отличается от опытной величины, приведенной в таблице.

В более концентрированных растворах, содержащих 15, 20% $P_2O_5$, а также при наличии в разбавленных растворах диаммонийфосфата условие аддитивности не соблюдается.

Известно [1], что осуществление процесса экстракции фосфорной кислоты в присутствии ионов аммония приводит к образованию крупных хорошо фильтрующих кристаллов дигидрата сульфата кальция. Это можно объяснить, исходя из полученных данных о характере влияния ионов аммония на растворимость фосфатов кальция. При взаимодействии серной кислоты с пульпой, жидкая фаза которой представляет собой раствор монокальцийфосфата в фосфорной кислоте, образование кристаллов сульфата кальция будет происходить при тем меньшем содержании ионов кальция в жидкой фазе, чем больше ионов аммония в фосфорнокислотном растворе. По-видимому, именно это способствует образованию более крупных кристаллов фосфогипса, облегчающих фильтрование реакционных пульп и промывку осадка.

Таким образом, результаты выполненного исследования позволяют оценивать растворимость соединений кальция и условия применения частично аммонизированных растворов фосфорной кислоты концентрации 5—20% $P_2O_5$ на различных стадиях экстракции ее из природных фосфатов.

### Литература

1. Орехов И. И. и др.— «Химическая промышлениость», 1976, 1, 30.

2. Чепелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Суперфосфат. М., изд. ГХИ, 1958, с. 239.

3. Орехов И. И., Слободкииа Г. Л.— ЖНХ, 1972, 17, 3, 829.

4. Соколов И. Д. Авт. канд. дис. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1969.

5. Боидарь А. Г., Статюха Г. А. Плаиироваине эксперимента в химической техиологии. Киев, «Вища школа», 1976, 184 с.

УДК 661.634.2. **Исследование технических условий процесса обезмагнивания доломитизированных фосфоритов Каратау и Кингисеппа двуокисью серы.** Орлов Е. А., Трещенко Н. Н., Копылев Б. А., Бельченко Г. В., Швецов О. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 3.

Изучено влияние различных технологических параметров (температуры, продолжительности обработки, количества ступеней контактирования) и состава газовой и жидкой фаз на показатели процессов обезмагнивания фосфорита Каратау и Кингисеппа и абсорбции двуокиси серы.

Показана возможность достижения высоких показателей абсорбции $SO_2$ и обезмагнивания фосфорита при обработке водных суспензий фосфоритов при повышенной температуре и коротком времени контакта фаз в высокоинтенсивном пенном режиме массообмена.

Рис. 4, библ. 3.

УДК 66.074.37. **Исследование технических условий обезмагнивания хубсугульского фосфорита двуокисью серы.** Орлов Е. А., Трещенко Н. Н., Бельченко Г. В., Токарев Г. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 9.

Исследованы различные варианты обезмагнивания хубсугульского фосфорита двуокисью серы и серной кислотой.

Показано, что наиболее эффективным является применение комбинированного метода, заключающегося в обезмагнивании фосфорита $SO_2$-содержащими газами в пенном аппарате при температуре 60—80 °C, pH — 4—4,5 в течение 30—45 мин с доработкой суспензии серной кислотой в реакторе с мешалкой в течение 5—10 мин при температуре 90 °C.

Рис. 1, табл. 2, библ. 3.

УДК 546.226—325:622.765:546.185. **Сернокислотное обезмагнивание кингисеппских флотоконцентратов.** Кромф Р. А., Трещенко Н. Н., Беляков В. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 14.

Изучены физико-химические условия селективного извлечения карбонатов из флотоконцентратов кингисеппского месторождения.

Показано, что определяющими факторами селективности процесса являются температурные и концентрационные условия. Максимальная степень селективности достигается при pH 3,2—3,7 и температуре 90 °C.

Рис. 3, табл. 1, библ. 5.

УДК 661.632.17. **О взаимодействии природных фосфатов с концентрированной (48—68,5% $P_2O_5$) экстракционной фосфорной кислотой.** Фомичева Т. И., Шапкин М. А., Зинюк Р. Ю. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 19.

Показана возможность получения суперфосфата с содержанием $P_2O_5$ в диапазоне 42,5—49,0% путем разложения кингисеппского фосфорита фосфорной кислотой высокой (более 55% $P_2O_5$) концентрации. Добавки серной кислоты в исходную фосфорную кислоту незначительно изменяют степень разложения фосфорита, а дополнительное введение кремнефтористоводородной кислоты оказывает достаточно сложное влияние на процесс вскрытия фосфата.

Рис. 4, библ. 15.

УДК 661.632.17. **О получении двойного суперфосфата с использованием магнийсодержащей фосфорной кислоты.** Г у л л е р Б. Д., Ж д а н о в а М. В., У р е ц к а я М. В., П о з и н М. Е. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 25.

Получены данные по разложению частично обезмагниенного фосфорита Каратау в фосфорнокислотных растворах с различным отношением $MgO/SO_3$ применительно к получению двойного суперфосфата по камерно-поточной схеме. Показано, что степень разложения фосфорита при прочих равных условиях определяется суммарной концентрацией ионов магния, которая для достижения степени разложения фосфорита в готовом продукте не менее 70% не должна превышать 1—1,5% MgO.

Рис. 2, табл. 3, библ. 9.

УДК 661.631.8. **Разработка непрерывного передела желтого фосфора в красный.** Н и к а н д р о в И. С., З а г у р с к а я В. В., Е р ш о в В. А.— В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 33.

Изучен передел желтого фосфора в красный в реакционной смеси с содержанием желтого менее 15%. Определены скорости передела в зависимости от состава реакционной смеси. Приведены характеристические уравнения расчета реакторов передела. Показано, что допустимая минимальная степень передела фосфора в первом реакторе равна 36,2%. Приведена расчетная характеристика реакторов при мощности технологической нитки 1600 т/год.

Рис. 3, табл. 1, библ. 7.

УДК 661.48:661.634.2.048. **О роли примесей в процессе вакуум-упарки фосфорной кислоты.** О д и н ц о в а Г. С., Г у л л е р Б. Д., П о з и н М. Е.— В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 40.

В статье изложены результаты исследования влияния примесей соединения алюминия, железа и магния на выделение фтора в газовую фазу при вакуум-упарке модельных растворов фосфорной кислоты, а также на их вязкость при концентрации 51—54% $P_2O_5$.

Показано, что примеси, нейтрализующие фосфорную кислоту ($Al^{+3}$, $Fe^{+3}$, $Mg^{+2}$), уменьшают выделение фтора и по степени влияния могут быть расположены в следующей последовательности: $Al^{+3} > Mg^{+2} > Fe^{+3}$.

Вязкость упаренных растворов повышается в наибольшей степени при увеличении в их концентрации примеси магния.

Рис. 3, табл. 3, библ. 13.

УДК 66.061.1.546.33.546.185—325. **Растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентраций 27—48% $P_2O_5$ при температурах 90—110 °С.** В л а с о в П. П., Г у л л е р Б. Д., З и н ю к Р. Ю. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 49.

Изучена растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентраций 27—48% $P_2O_5$, содержащей примеси катионов кальция, натрия, алюминия и серной кислоты, при температурах 90—110 °С.

Установлено, что растворимость кремнефторида натрия увеличивается с повышением температуры и с введением иона алюминия.

В присутствии катиона кальция и серной кислоты растворимость кремнефторида натрия в фосфорной кислоте концентрации 28% $P_2O_5$ увеличивается, а в более концентрированных растворах почти не изменяется.

Ион натрия высаливает кремнефторид натрия из фосфорнокислого раствора. В фосфорной кислоте (48% $P_2O_5$), содержащей катион алюминия, снижается высаливающее действие иона натрия на кремнефторид натрия.

Табл. 2, библ. 19.

УДК 631.893. **Исследование растворимости в системах, образующихся при растворении фосфатов аммония, хлорида и сульфата калия в фосфорной кислоте.** Баранова Т. Н., Семкин Н. Т., Ким П. П., Корнишина Е. Н., Никандров И. С. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 55.

Изучена растворимость в системах $KCl—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ (А) при 20 и 80 °С и $K_2SO_4—NH_4H_2PO_4—H_3PO_4—H_2O$ (Б) при 80 °С. В системе А установлены поля осаждения однозамещенных фосфатов калия и аммония, разделенных значительным полем осаждения их твердых растворов. При 80 °С выявлено наличие области осаждения хлорида. В системе Б наряду с полем осаждения твердых растворов фосфатов калия и аммония переменного состава, показано наличие поля осаждения комплексной соли $KHSO_4 \cdot KH_2PO_4$.

Табл. 3.

УДК 628.34. **Очистка сточных вод производства ЭФК и аммофоса от ионов фтора и механических примесей.** Смородинов А. В., Балабанович Я. К., Кудрявцев Л. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 59.

В статье приводятся материалы исследования по очистке сточных вод производства ЭФК и аммофоса от иона $F^-$ и механических примесей. Исследования проводились на сточных водах (модельных и натуральных), которые после нейтрализации известковым молоком и осветления содержали ионы фтора и взвешенные примеси в количествах 20 и 40 мг/л соответственно. Сточные воды производства аммофоса были загрязнены также аммиаком, концентрация которого составляла 1200—2500 мг/л.

В результате выполненного исследования установлена возможность глубокой очистки сточных вод производства ЭФК и аммофоса от механических примесей и фтор-иона на намывном фильтре до норм предельно допустимых концентраций по фтор-иону — 1,5 мг/л и механическим примесям — 4 мг/л.

Рис. 4, библ. 5.

УДК 631.893. **Растворимость в системе $KCl—NH_4H_2PO_4—H_2O$.** Фокина З. Н., Корнишина Е. Н., Ким П. П. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 63.

Изучена растворимость взаимной системы $KCl—NH_4H_2PO_4—KH_2PO_4—NH_4Cl—H_2O$ изотермическим при температуре 60 °С и политермическим методами. В изученной системе установлено наличие полей осаждения индивидуальных фосфатов калия и аммония, а также разделяющего поля осаждения их твердых растворов.

Рис. 3, табл. 1, библ. 6.

УДК 631.82.1'2'6. **Исследование интенсивности растворения модифицированных гранул аммофоса.** Авдякова О. С., Правдин Н. Н., Зинюк Р. Ю., Сорокина В. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов, Л., 1979, с. 68.

Изучено влияние покрытия гранул аммофоса окисью магния на процессы их растворения. Проведено сравнение интенсивности растворения модифицированных образцов аммофоса и магнийаммонийфосфата. Показана возможность целенаправленного регулирования интенсивности растворения аммофоса путем модифицирования поверхности гранул окисью магния.

Рис. 3, библ. 6.

УДК 661.63:546.16:543.06. **К определению содержания общего фтора в фосфорнокислых растворах.** Свинаренко В. А., Любченко Т. В., Панов В. П. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 72.

Метод «добавок» используется для потенциометрического экспресс-анализа при определении концентрации фтора в фосфорнокислых средах. Применение распределения Стьюдента для анализа полученных экспериментальных данных показало, что относительная погрешность метода не превосходит 4%.

Табл. 2, библ. 3.

УДК 661.26. **Исследование равновесия нитрозного газа с растворами азотной кислоты при пониженных температурах и низких концентрациях окислов азота.** Зубов В. В., Бариновa Л. Д., Позина М. Б., Кудрявцев Л. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 76.

Изложены результаты исследований равновесия нитрозного газа с растворами азотной кислоты при 0, 10, 20, 30, 40 °C в интервале изменения нитрозности газа от 1,5 до 5 об. % и степени окисления от 5 до 95% при постоянном давлении.

Полученные данные по равновесию дополняют и углубляют имеющиеся сведения о системе окислы азота—раствора азотной кислоты. Показана возможность получения из малоконцентрированных нитрозных газов при их высокой степени окисления, азотной кислоты концентрацией свыше 60%.

Рис. 7, библ. 5.

УДК 546.175—323:546.185:546.21:66.071.7. **О растворимости кислорода в системе $HNO_3$—трибутилфосфат.** Бельченко А. Г., Панов В. П., Серов А. В. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 82.

Проведено измерение растворимости кислорода в системе $HNO_3$—трибутилфосфат при содержании $HNO_3$ до 50 мас. %. Найдены закономерности изменения величины растворимости при увеличении температуры от 10 до 40 °C и давления от 2 до 7,3 атм. Приводится уравнение указанной зависимости, полученное при математической обработке экспериментальных данных.

Табл. 1, библ. 4.

УДК 661.56. **О растворимости окислов азота трибутилфосфатом.** Панов В. П., Чупалова Т. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 85.

Исследована растворимость окислов азота в трибутилфосфате в интервале изменения парциального давления окислов азота до $0{,}95 \cdot 10^5$ Па, степени их окисленности до 98%, температуры 0—70 °С.

Показана большая емкость трубутилфосфата по отношению к окислам азота. Растворимость окислов азота в трибутилфосфате зависит от состава газовой фазы и температуры.

Рис. 3, библ. 14.

УДК 661.65+661.634.2. **Влияние состава фосфатного сырья на условия его переработки в удобрения азотнокислотным методом.** Ярош Е. Б., Дмитревский Б. А., Головина З. М. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 90.

Проведены лабораторные исследования по переработке железо- и магнийсодержащих фосфоритов в нитроаммофоску азотносернокислотным методом. Определена зависимость состава образующихся продукционных азотнофосфатных растворов от содержания в фосфатном сырье полезных компонентов и примесей.

Рис. 1, табл. 2, библ. 6.

УДК 661.632. **Особенности азотнокислотного разложения каратауских фосфоритов.** Морозова Г. А., Дмитревский Б. А., Копылев Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 96.

Проведено исследование влияния концентрации и нормы азотной кислоты, продолжительности контакта фаз и температуры на степень перехода основных компонентов фосфатного сырья в жидкую фазу. Показано, что, сократив продолжительность процесса, разложение фосфорита азотной кислотой до 30—40 мин при температуре ~40 °С, возможно ограничить переход примесей ($MgO$ и $R_2O_3$) в раствор при практически полном извлечении $P_2O_5$ и $CaO$ в раствор, что положительно отразится на качестве готового продукта.

Рис. 2, библ. 6.

УДК 622.364.1; 631.89. **Фазовое распределение фтористых соединений при азотнокислотной переработке фосфатов.** Ахметов А. С., Копылев Б. А., Акимов Л. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 100.

Исследовано влияние концентрации азотной кислоты на стадии разложения и температуры охлаждения азотнокислотной вытяжки апатита на распределение фтора при вымораживании нитрата кальция. Установлено, что при кристаллизации нитрата кальция на 90% можно выделить в виде кремнефторида кальция более 60% фтора, содержащегося в азотнокислой вытяжке.

Табл. 4, библ. 3.

УДК 622.364.1; 631.89. **О выделении фтора в производстве удобрений азотнокислотным методом с вымораживанием нитрата кальция.** Захарченко О. И., Ахметов А. С., Сукманов В. Е. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 104.

Изучена растворимость кремнефторидов натрия и калия при 20, 10, 0, —10 °С в азотной кислоте концентрацией от 30 до 60% и в смеси ее с фосфорной. Установлено, что растворимость кремнефторидов натрия и

калия резко уменьшается с понижением температуры от 20 до —10 °С и составляет 30% в смеси азотной и фосфорной кислот с отношением $HNO_3 : H_3PO_4 = 0{,}5 : 1$ при 20 °С соответственно 0,76 и 0,41%, а при —10° — 0,11 и 0,08%.

Изучены условия осаждения фтора в виде кремнефторида натрия с применением математического планирования эксперимента. Установлено, что при найденных оптимальных условиях степень осаждения фтора в виде $Na_2SiF_6$ составляет 90,8%.

Изучена возможность выделения фтора в газовую фазу путем упарки частично аммонизированных пульп.

Показана возможность выделения фтора в газовую фазу путем упарки частично аммонизированных пульп.

Показана возможность выделения значительного количества фтора (до 70%) в газовую фазу в условиях наименьшей агрессивности среды.

Табл. 2, библ. 5.

УДК 631.893.12. **Об аммонизации азотнофосфатных растворов, полученных при азотнокислотной переработке природных фосфатов.** Дмитревский Б. А., Сукманов В. Е., Ярош Е. Б., Коломыцева О. Н., Копылев Б. А. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 109.

Определена степень перехода основных компонентов азотнокислотных вытяжек различного фосфатного сырья в твердую фазу при их аммонизации до различных значений pH.

Изучена зависимость фильтрующих свойств осадков, образующихся в процессе аммонизации и установлен их химический состав.

Рис. 1, табл. 1, библ. 4.

УДК 66.099.2:66.096.5. **О геометрии газового факела в процессе получения гранулированных удобрений в псевдоожиженном слое.** Федосов С. В., Круглов В. А., Кисельников В. Н., Овчинников Л. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 113.

В работе рассматриваются вопросы влияния геометрии газового факела на протекание процесса гранулирования минеральных удобрений в псевдоожиженном слое. Предложен метод расчета коэффициента, характеризующего величину пограничной зоны «газ—твердые частицы» струи, истекающей в псевдоожиженный слой.

Рис. 1, табл. 1, библ. 10.

УДК 542.74.631.841.1. **Сушка минеральных солей в двухступенчатой циклонной сушилке.** Романов В. С., Лебедев В. Я., Барулин Е. П., Кисельников В. Н. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 118.

В статье представлены результаты лабораторных исследований по сушке сульфата аммония, хлористого натрия и хлористого калия в двухступенчатой циклонной сушилке. Приведены уравнения для расчета времени пребывания твердой фазы в циклонной камере и кинетики сушки минеральных удобрений.

Рис. 1, табл. 1, библ. 2.

УДК 542.65:661.482. **О синтезе двойной соли фторида—кремнефторида аммония.** Балыков А. Г., Гаркун В. К., Зинюк Р. Ю., Гавриленко И. Б. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 123.

В настоящей работе определены условия, при которых образуется двойная соль фторида—кремнефторида аммония в результате совместной возгонки фторида и кремнефторида аммония. Полученные данные свидетельствуют о легкости образования двойной соли аммония фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот в различных условиях, а также о возможности раздельной конденсации фтораммонийных солей, содержащих и не содержащих кремний.

Рис. 1, табл. 1, библ. 7.

УДК 631.893.12(088.8). **Получение двойной соли хлоридов аммония и меди.** Овчинников В. Д., Гуляева Л. И. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 126.

Исследовано влияние количества добавляемого $NH_4Cl$ и концентрации железа на степень осаждения меди, степени соосаждения железа и содержание двойной соли в осадке. Концентрация меди в исходном растворе 30 и 50 г/л. Найдены оптимальные условия получения двойной соли.

Рис. 4, библ. 6.

УДК 541.123.6. **Изохроны растворения дикальцийфосфата в частично аммонизированных растворах фосфорной кислоты.** Копылева Т. Б., Свердлова В. П. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Межвузовский сборник трудов. Л., 1979, с. 131.

Найден аналитический вид зависимости изохронной растворимости окиси кальция в аммиаксодержащих фосфорнокислотных растворах от изменения концентрационных и температурных условий.

Показано, что в изученной системе растворимость окиси кальция при определенных значениях степени нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты является аддитивной величиной значений растворимости моноаммонийфосфата и фосфорной кислоты.

Рис. 1, табл. 1, библ. 5.

## СОДЕРЖАНИЕ

Межвузовский сборник трудов

ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Редактор **Р. С. Казакова**
Технический редактор **Г. С. Шаповалова**
Корректор **Л. М. Трухина**

Сдано в набор 28/III-79 г. Подписано к печ. 21/VI-79 г. М-41563.
Формат $60 \times 84^1/_{16}$. Бумага типографская № 3. Печ. л. $9^1/_4$.
Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 8,3. Зак. 867. Тираж 1000 экз. Цена 70 коп.

Типография № 3 Ленуприздата, ф. 2. Ленинград, Московский пр., 26

70 коп.